

Bemerkt sei noch, dass es nicht nöthig ist, das Methylchinolon durch Destillation zu reinigen, wie dies Decker vorschreibt. Man hat dabei ziemlich viel Verlust. Wir haben dieses Product in tadelloser Reinheit gewonnen, indem wir die alkalische, mit Ferricyanalkalium oxydirte Reaktionsmasse des Chinolinjodmethylats mit Aether oder heissem Benzol ausschüttelten und diese Lösungen mit gepulvertem Aetzkali ein bis zwei Tage sorgfältig trockneten, sie scheiden dabei gefärbte harzige Massen ab und hinterlassen dann nach dem Abdunsten des Lösungsmittels das Methyl- α -chinolin in schönen farblosen Nadeln (Schmelzpunkt 71—72°). Das hieraus mit Phosphorpentachlorid gewonnene α -Chlorchinolin schmolz constant bei 37—38° (Friedländer und Ostermaier, diese Berichte 15, 333).

Ber. C 66.06, H 3.7, N 8.5, Cl 21.7.

Gef. » 65.56, » 3.9, » 8.6, » 21.9.

In Folge der leichten Zugänglichkeit der alkylirten Pyridone und Chinolone und deren recht guter Ueberführung in α -Halogenpyridine und Chinoline, hoffe ich bald ausführliche Mittheilungen über diesen Gegenstand folgen lassen zu können.

116. Karl Brunner: Ueber die E. Fischer'sche, aus Methylketol und Jodmethyl darstellbare Base.

(Eingegangen am 26. März.)

Die vor ungefähr 10 Jahren von E. Fischer und Steche¹⁾ durch die Einwirkung von Jodmethyl auf Methylketol, sowie auf isomere und homologe Methylindole und später von Ciamician und Zatti²⁾ mit Jodmethyl direct aus dem Indol gewonnene Base C₁₂H₁₅N wurde bisher als Dihydrochinolinderivat angesehen und dem entsprechend Trimethyldihydrochinolin benannt.

Schon der Umstand jedoch, dass diese Base bei der Hydrirung ein Product lieferte, das mit keinem der zum Vergleiche dargestellten, im Pyridinkern methylirten Trimethyltetrahydrochinoline übereinstimmte³⁾, musste den Verdacht erregen, dass die Verbindung kein Chinolinderivat sei.

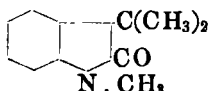
Noch weniger mit dieser Auffassung vereinbar sind die von Ciamician bei der Oxydation der Base erhaltenen Resultate. War ja doch dabei niemals ein Chinolinderivat, sondern nur jenes Indoli-

¹⁾ E. Fischer und Steche, Ann. d. Chem. 242, 353.

²⁾ Ciamician und Zatti, diese Berichte 22, 1980.

³⁾ E. Fischer und J. Meyer, diese Berichte 23, 2630. Ciamician, ibid. 29, 2461.

non erhalten worden ¹⁾, das ich ein halbes Jahr vorher aufgefunden hatte ²⁾. Für dieses Indolinon stellte ich schon damals die Constitutionsformel

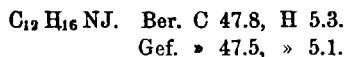


auf, welche durch meine spätere Synthese dieser Verbindung aus dem Isobutyrylmethylphenylhydrazid völlig sicher gestellt wurde ³⁾.

War nun hierdurch schon die Annahme eines Chinolinkernes in der Fischer'schen Base ausgeschlossen und die Möglichkeit, dass dieselbe ein Indolderivat sei, in den Vordergrund getreten, so halte ich nach einer neuen, von mir durchgeführten Synthese dieser Verbindung diese letztere Annahme für erwiesen.

Die Aehnlichkeit, welche eine von mir aus dem Phenylhydrazon des Isobutyraldehydes durch Erwärmen mit alkoholischem Chlorzink erhaltene Base ⁴⁾ mit der Fischer'schen Base sowohl bezüglich des Geruches, als auch des Verhaltens zu Eisenchlorid und concentrirter Salzsäure zeigte und die noch grössere Aehnlichkeit der durch dasselbe Mittel aus dem Methylphenylhydrazon des Isobutyraldehydes gewonnenen Indoliumbase ⁵⁾ führte mich auf den Gedanken, dass die Salze der Fischer'schen Base, als die nächst höheren Homologen der Salze meiner Indoliumbase, aus dem zum Isobutyraldehyde zunächst homologen Isopropylmethylketon durch dasselbe Verfahren, das mich zur Indoliumbase führte, darstellbar sein könnten.

Der Versuch bestätigte diese Vermuthung. Wie bei der Indoliumbase bildet sich auch bei der Einwirkung einer Lösung von 30 g Chlorzink in 25 ccm absolutem Alkohol auf 10 g Methylisopropylmethylphenylhydrazon nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur ein in Aether schwer lösliches Zinkdoppelsalz, das nach mehrmaligen Abwaschen mit Aether, bei der Zersetzung mit Kalilauge (1:10) eine in Aether lösliche Base liefert. Aus der ätherischen Lösung schied sich mit Jodwasserstoffsäure ein Salz ab (ca. 10 g), das sich vollkommen mit dem Jodhydrat der Fischer'schen Base identisch erwies. Es war in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich und krystallisirte aus heissem Alkohol in farblosen oder nur schwach gelb gefärbten Säulen, welche bei 253° unter Zersetzung und Entwicklung eines fäcalartigen Geruches schmolzen.



¹⁾ Diese Berichte 29, 2467.

²⁾ Monatsh. f. Chem. 17, 255.

³⁾ Monatsh. f. Chem. 17, 481.

⁴⁾ Monatsh. f. Chem. 16, 850.

⁵⁾ ibid. 17, 255.

Das aus der ätherischen Lösung der Base mit Pikrinsäure gefällte und nachträglich aus Alkohol umkrystallisirte Pikrat schmolz, wie das der Fischer'schen Base bei 148°.

Die aus dem jodwasserstoffsäuren Salze durch Kalilauge abgetrennte, mit Aether aufgenommene Base blieb nach dem Verdunsten des Aethers im Wasserstoffstrome als röthlich gefärbtes Oel zurück, das einen starken, dem Chinolin nicht unähnlichen Geruch hatte und sich an der Luft intensiv fuchsinroth färbte.

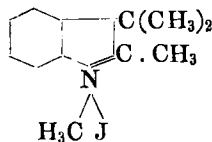
C₁₂ H₁₅ N. Ber. C 83.2, H 8.7.

Gef. » 82.9, » 8.7.

Die salzsaure Lösung der Base gab mit Eisenchlorid und concentrirter Salzsäure eine gelbliche Trübung, die bald goldgelbe Krystalle bildete.

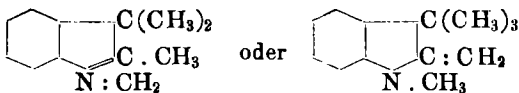
Diese Eigenschaften stimmen so vollständig mit denen der Fischer'schen Base überein, dass namentlich mit Rücksicht auf die Analysen, kein weiterer Beweis für die Identität erforderlich erscheint.

Nach der Analogie dieser Synthese der Fischer'schen Base mit jener meiner Indoliumbase, nach der Aehnlichkeit des Verhaltens der Salze der Fischer'schen Base mit den Salzen meiner Indoliumbase scheint mir für ein Salz wie z. B. das jodwasserstoffsäure Salz der Fischer'schen Base die folgende Constitutionsformel



gerechtfertigt.

Bei der Zersetzung mit Laugen tritt an Stelle der, meiner Indoliumbase entsprechenden, sauerstoffhaltigen Verbindung eine wasserärmere Base auf, der eine der beiden folgenden Formeln



zukommen dürfte.

Wenn es auch noch einer eingehenderen Prüfung der hier aufgestellten Constitutionsformeln bedarf, so steht zufolge dieser Synthese doch wenigstens fest, dass die Fischer'sche Base kein Dihydrochinolinderivat ist, also auch nicht Trimethyldihydrochinolin genannt werden kann, sondern als Indolderivat angesehen werden muss.

Weniger sicher scheint mir dies durch die von Plancher¹⁾ ausgeführte Synthese der Fischer'schen Base erwiesen zu sein, denn

¹⁾ Plancher, Chemiker-Zeitung 1898, No. 6, S. 37. Chem. Centralbl. 1898, Heft 7, S. 463.

Plancher erhielt diese Verbindung erst durch Einwirkung von Jodmethyl unter Druck aus einem nach meinem Verfahren aus dem Methylisopropylphenylhydrazon gewonnenen Indolderivat. Die Behandlung mit Jodmethyl unter Druck lässt ja wiederum die fälschliche Annahme der Erweiterung des Indolringes zum Chinolinringe zu, welche doch bisher stets der Bildung dieser Base aus dem Indol und seinen Derivaten irrtümlich zu Grunde gelegt wurde.

K. K. Untersuchungsanstalt f. Lebensmittel. Prag.

117. C. Liebermann und G. Cybulski: Zur Kenntniss der Lignonfarbstoffe und des Cörulignons.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ hat der Eine von uns schon erwähnt, dass die Lignonfarbstoffe²⁾, welche man ihrer Schwerlöslichkeit und ihres Farbreichtums wegen auf den ersten Blick für sehr gute Farbstoffe halten möchte, sich für farbtechnische Zwecke als viel zu unstabil erwiesen haben. Aus alkoholischer Lösung gehen sie sehr schwer auf die Faser, namentlich wird aber die Färbung und auch das Färbebad selbst, zumal wenn ihm kleine Mengen Mineralsäure oder auch Essigsäure zugesetzt werden, missfarbig und allmählich mehr und mehr entfärbt. Noch mehr leiden die durch Sulfogruppen wasserlöslich gemachten Farbstoffe der Reihe beim Färben. Wolle entfärbt nach längerem Kochen das Bad und sich selbst, und dies nicht allein durch einen Rückhalt an schwefliger Säure, da auch die schwach gechlorte oder gechromte Wolle sich nicht viel anders verhält. In alkalischen Lösungen tritt ferner ein schwacher Isonitritgeruch auf. Bei den geringen Kenntnissen, welche man bisher von den Ursachen derartigen Veränderlichkeiten von Farbstoffen hat, schien es mir nicht ohne Interesse, eine etwas nähere Aufklärung an dem vorliegenden Beispiel anzustreben; dies ist mir unter Zurückgreifen auf das Cörulignon in diesem Falle auch gelungen.

Die Ursache der Unbeständigkeit liegt in dem Chinoncharakter des Cörulignons und dem Chinonimidcharakter der Lignonfarbstoffe. In Folge dessen wirken Säuren unter Bildung substituierter Hydrochinone entfärbend ein. Die Leukokörper der Gruppe besitzen kein sehr ausgeprägtes Bestreben, durch Autoxydation mit dem Luftsauerstoff die Farbstoffe zu regeneriren; bei den halogensubstituirten Hydrocörulignonen ist diese Oxydation selbst nicht durch Oxydationsmittel erreichbar. Die Einwirkung

¹⁾ Diese Berichte 30, 3187.

²⁾ Diese Berichte 30, 234.