

Dimethyl-2.6-nonadien-4.6, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp. 185—189°. Ausbeute 60%.

0.1800 g Subst.: 0.5708 g CO_2 , 0.2195 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}$. Ber. C 86.84, H 13.16.

Gef. > 86.47, > 13.55.

$D_4^{25} = 0.7779$; $n_D^{25} = 1.46189$, woraus $\mathfrak{M} = 53.707$. Ber. $\mathfrak{M} = 51.945$.

Die nähere Beschreibung der hier aufgezählten Verbindungen, wie auch die Untersuchungen über die Einwirkung anderer organischer Magnesiumverbindungen auf das Methyl-äthyl-acrolein behalte ich mir für die nächste Zukunft vor.

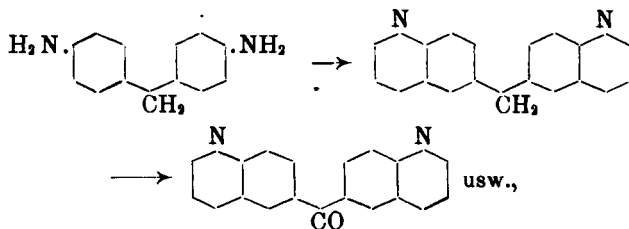
Institut chimique de l'Université de Nancy.

371. W. Borsche und G. A. Kienitz: Chinolin- und Indol-derivate aus 4.4'-Diamido-diphenylmethan.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 25. Juli 1910.)

Durch eine Untersuchung über die Farbstoffe der Isocyanin-Gruppe, die wir im Frühjahr 1908 in Angriff genommen hatten, aber in Rücksicht auf die bald darauf erschienene Veröffentlichung von Vongerichten und Höfchen¹⁾ unvollendet abbrechen mußten, wurden wir u. a. auch veranlaßt, uns mit der Darstellung von Chinolinverbindungen aus *p,p'*-Diamido-diphenylmethan zu beschäftigen. Sie sollten zu *p,p'*-Dichinolyketonen oxydiert und diese dann, ähnlich wie Michlersches Keton, in Phenyl-dichinolylmethan-Farbstoffe übergeführt werden:



die wir auf ihre Beziehungen zu dem Jacobsenschen »Chinolinrot«, das aus Teer-Chinolin und Benzotrichlorid entsteht und vielleicht dem Malachitgrün ähnlich konstituiert ist, untersuchen wollten.

¹⁾ Diese Berichte 41, 3054 [1908].

Diamido-diphenylmethan läßt sich, wie wir fanden, nach der Methode von Skraup unter bestimmten Bedingungen leidlich glatt in *p,p*-Dichinolylmethan verwandeln. Da wir aber bei der Oxydation dieser Verbindung zum Hydrol oder Keton auf Schwierigkeiten stießen und sich uns ebensolche auch entgegenstellten, als wir es unternahmen, einige andere Chinolinsynthesen vom Anilin auf die Diphenylmethanbase zu übertragen, haben wir auf ein Weiterarbeiten in dieser Richtung zunächst verzichtet, aus dem Rest unseres Ausgangsmaterials 4.4'-Dihydrazino-diphenylmethan,



bereitet und aus diesem im Anschluß an frühere Versuche des einen von uns¹⁾ durch Kombination mit *R*-Pentanon, *R*-Hexanon und *R*-Heptanon einen neuen Typus von Indol-Derivaten dargestellt, in denen zwei Indol-Moleküle in *p*-Stellung zum Stickstoff durch eine Methylengruppe verknüpft und den Pyrrolkernen Ketten von drei, vier oder fünf Methylengruppen ringförmig angegliedert sind.

Experimentelles.

p,p'-Dichinolyl-methan, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2$.

42 g 4.4'-Diamido-diphenylmethan werden in einem 2-l-Kolben mit 61 g Arsensäure, 100 ccm Glycerin und 65 ccm konzentrierter Schwefelsäure vermischt und unter gutem Umschütteln bis zum Eintreten der Reaktion erhitzt. Man nimmt vom Feuer, bis sie abgelaufen ist, und erhält das Gemisch danach noch etwa zwei Stunden in ruhigem Sieden. Nach dem Erkalten wird es mit Wasser verdünnt und mit zwanzigprozentiger Natronlauge übersättigt, die das Reaktionsprodukt in schwarzen, pechartigen, sich fest an die Kolbenwände heftenden Massen abscheidet. Man gießt die überstehende Flüssigkeit davon ab, spült mehrmals mit Wasser nach und trocknet, indem man den Kolben in ein auf 140° erwärmtes Ölbad bringt und gleichzeitig einen kräftigen Strom trocknen Kohlendioxyds hindurchleitet. Ist alle Feuchtigkeit entfernt, so löst man den Rückstand in ca. 150 ccm heißem Anilin und destilliert das Basengemisch ohne Thermometer aus einem Fraktionierkolben mit tief angesetztem Ablaufrohr. Zunächst verdampft das Anilin. Sobald statt seiner ein gelbes Sublimat erscheint, wechselt man die Vorlage und erhitzt weiter, bis alles Dichinolyl-methan übergegangen und im Destillationsgefäß nur noch eine kohlige Masse enthalten ist.

¹⁾ Ann. d. Chem. 359, 49 [1907].

Das überdestillierte, rohe Dichinolylmethan bildet ein zähflüssiges, bräunliches Öl von höchst unangenehmem Geruch, das bei längerem Aufbewahren allmählich krystallin erstarrt und dann durch Verreiben und wiederholtes Auswaschen mit kaltem Äther von öligen Beimengungen leicht befreit werden kann. Es bleibt dabei als bräunlichgelbes Krystallpulver zurück, das sich um 140° verflüssigt; die Ausbeute an diesem beträgt in der Regel 10—11 g. Zur weiteren Reinigung wird es in verdünnter Salzsäure gelöst, einige Stunden mit Tierkohle gekocht, aus der filtrierten Flüssigkeit durch Ammoniak wieder abgeschieden und schließlich aus Alkohol oder Chloroform umkrystallisiert. Man erhält so farblose Nadeln vom Schmp. 160°.

0.1599 g Sbst.: 0.4951 g CO₂, 0.0780 g H₂O.

C₁₉H₁₄N₂. Ber. C 84.38, H 5.22.

Gef. > 84.44, > 5.50.

Aus der alkoholischen Lösung der Base fällt Pikrinsäure ein schwerlösliches Pikrat in hellgelben, kurzen Nadeln, die bei 195—197° schmelzen.

4.4'-Dihydrazino-diphenylmethan, C₁₃H₁₆N₄.

20 g Diamido-diphenylmethan werden durch 150 ccm zwölfprozentige Salzsäure in Chlorhydrat übergeführt, mit 14 g Nitrit in 50 ccm Wasser diazotiert und nach der Methode von E. Fischer zum Hydrazin reduziert. Dieses krystallisiert aus Benzol in farblosen Blättchen vom Schmp. 71—72°, verändert sich aber beim Aufbewahren schon nach wenigen Stunden und zerfließt zu einem bräunlichen, stark nach Diphenylmethan riechenden Harz.

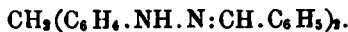
0.1942 g Sbst.: 0.4892 g CO₂, 0.1302 g H₂O.

C₁₃H₁₆N₄. Ber. C 68.34, H 7.06.

Gef. > 68.70, > 7.50.

Etwas haltbarer als das freie Hydrazin ist sein Chlorhydrat, das sich aus der Lösung der Base in heißer Salzsäure als weißes Krystallpulver ausscheidet. Wir haben es mit Eiswasser ausgewaschen, erst auf Ton, dann bei 105° im Trockenschrank getrocknet und in dieser Form zu den folgenden Versuchen verwandt.

Dibenzal-dihydrazino-diphenylmethan,



2 g Dihydrazino-diphenylmethan-chlorhydrat wurden in 30 ccm Wasser gelöst, 2 g Natriumacetat in 5 ccm Wasser, dann Alkohol bis zur Klärung und schließlich 1.5 g Benzaldehyd hinzugefügt. Die Bildung des Hydrazons war nach wenigen Augenblicken vollendet. Es

ist unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff; aus Eisessig krystallisiert es in gelblichen Blättchen vom Schmp. 193—194°.

0.2150 g Sbst.: 0.6319 g CO₂, 0.1170 g H₂O.

C₂₇H₃₄N₄. Ber. C 80.13, H 5.98.

Gef. > 80.16, > 6.09.

Unter denselben Bedingungen erhielten wir das Diphenylmethan-dihydrason des Traubenzuckers, CH₂[C₆H₄.NH.N:CH.(CH.OH)₄.CH₂.OH]₂, als dunkelgelbes Krystallpulver, das sich nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure bei 122—123° unter lebhaftem Aufschäumen verflüssigt:

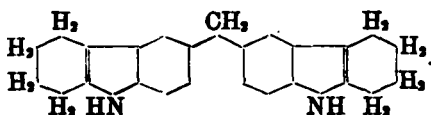
0.1822 g Sbst.: 0.2628 g CO₂, 0.0786 g H₂O. — 0.1512 g Sbst.: 18.7 ccm N (17°, 751 mm).

C₂₅H₂₆O₁₀N₄. Ber. C 54.31, H 6.57, N 10.17.

Gef. > 54.22, > 6.66, > 10.24.

Das Aceton-Kondensationsprodukt des Hydrazins fällt in langen, bräunlichen Nadeln aus, die sich leicht in Alkohol, Äther usw. lösen und durch warme, verdünnte Schwefelsäure ziemlich glatt wieder in die Komponente gespalten werden. Beim Verschmelzen mit Chlorzink liefern sie das entsprechende Indol, das wir aber nicht näher untersucht haben.

p, p'-Bis-[α, β -tetramethylen-indolyl]-methan,



Eine Lösung von Dihydrazino-diphenylmethan in verdünntem Alkohol trübt sich, mit der berechneten Menge *R*-Hexanon versetzt, milchig und scheidet nach einigem Stehen das Hydrason als bräunliche, sehr veränderliche Krystallmasse ab. Wenn man es gelinde mit Eisessig erwärmt, wird es zunächst ohne auffällige Erscheinungen gelöst. Dann färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün, schließlich rotbraun; gleich darauf fällt ein gelbliches Krystallpulver aus, das nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Aceton um 265° schmilzt und der Analyse nach in derselben Weise wie die früher¹⁾ beschriebenen Tetrahydro-carbazole durch Abspaltung von Ammoniak aus dem Hydrason entstanden ist.

0.1534 g Sbst.: 0.4752 g CO₂, 0.1030 g H₂O.

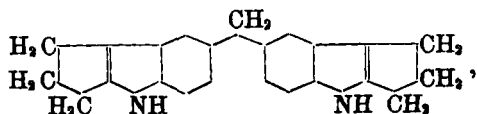
C₂₈H₃₀N₂. Ber. C 84.68, H 7.40.

Gef. > 84.49, > 7.51.

Unter den gleichen Bedingungen entsteht aus *R*-Pentanon-diphenylmethan-dihydrason,

¹⁾ loc. cit.

p,p'-Bis-[α,β -trimethylen-indolyl]-methan,



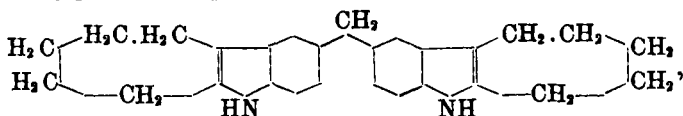
doch muß in diesem Fall etwas länger mit Eisessig erwärmt und das Indol durch Wasser aus der Lösung gefällt werden, sobald sie sich rotbraun gefärbt hat. Es krystallisiert aus verdünnter Essigsäure als gelbliches Pulver vom Schmp. 262°.

0.1601 g Sbst.: 0.4960 g CO₂, 0.0993 g H₂O.

C₂₃H₂₇N₂. Ber. C 84.60, H 6.80.

Gef. > 84.49, > 6.94.

p,p'-Bis-[α,β -pentamethylen-indolyl]-methan,



endlich wird aus dem harzigen, rötlichgelben Suberon-diphenylmethan-dihydraxon in bräunlichen, in Eisessig ziemlich schwierig löslichen Krystallkörnern erhalten; es sintert, bis 300° erhitzt, zusammen, ohne eigentlich zu schmelzen.

0.1112 g Sbst.: 0.3446 g CO₂, 0.0866 g H₂O.

C₃₇H₃₀N₂. Ber. C 84.75, H 7.91.

Gef. > 84.52, > 8.10.

Der größte Teil des *p,p'*-Diamido-diphenylmethans, das wir zu den soeben beschriebenen Versuchen verwandten, wurde uns auf unsere Bitte von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt. Wir sagen ihnen dafür hier nochmals unseren wärmsten Dank.

372. Adolf Baeyer: Über die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Dimethylpyron.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 1. August 1910.)

In der ersten, gemeinsam mit V. Villiger veröffentlichten Abhandlung »über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs« heißt es¹⁾ unter der Überschrift »Oxoniumtheorie«: »Der naheliegendste Gedanke

¹⁾ Diese Berichte 34, 2681 [1901].