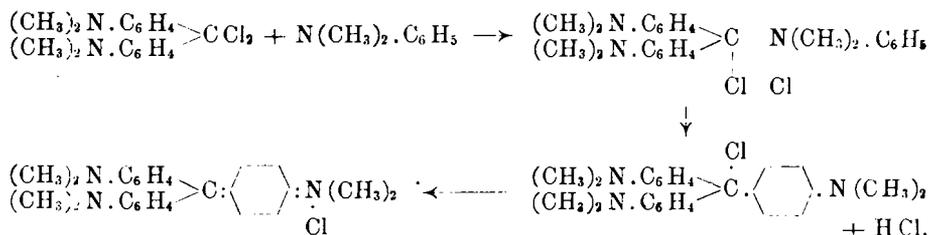




Wie ich nun festgestellt habe, erfolgt die Kondensation des Michlerschen Ketons<sup>1)</sup> mit Dimethylanilin, Diäthylanilin und Di-propylanilin ganz glatt, versagt dagegen beim Dibutyl- und Di-iso-amylianilin oder gibt nur Spuren von Farbstoffen, die nicht weiter untersucht wurden. Ferner versagt die Kondensation, was ja zum Teil bekannt ist, wenn man das Keton unter den üblichen Bedingungen mit *o*-Chlor-dimethylanilin oder Dimethyl-*ortho*-toluidin und  $\text{POCl}_3$  verschmilzt; sie tritt aber quantitativ ein, wenn man die *meta*-Verbindungen, also *m*-Chlor-dimethylanilin oder Dimethyl-*meta*-toluidin benutzt.

Die Verhältnisse liegen hier demnach ganz analog wie bei der Azokuppelung: ist der Stickstoff durch *ortho*-Substituenten sterisch gehindert oder durch zu schwere Alkylgruppen seiner basischen Restvalenz beraubt, so kondensiert sich das Tetramethyldiaminobenzophenon (resp. dessen Chlorid) nicht mehr mit den Aminen. Diese Erscheinung läßt sich nur so erklären, daß wir annehmen, es erfolge primär eine Anlagerung des Ketons (resp. dessen Chlorids) an den Stickstoff des Amins und erst in zweiter Phase unter Umlagerung der Eintritt in den Kern:



Die Farbstoffbildung kann bei Annahme von diesem Reaktionsmechanismus immer dann nicht erfolgen, wenn der Stickstoff auf irgend eine Weise sterisch gehindert ist, was mit den experimentellen Resultaten bestens im Einklang steht. Würde die alte Formulierung zu Recht bestehen, so wäre dagegen nicht einzusehen, wie Methyl oder Chlor in *ortho*-Stellung zur tertiären Aminogruppe, oder die höheren Alkylreste die Reaktion verhindern sollten; viel eher wäre dann durch *meta*-Substitution eine reaktionshemmende Wirkung zu erwarten, was aber, wie wir sahen, nicht zutrifft.

Im übrigen gelten ganz ähnliche Ueberlegungen wie sie früher bei der Azokuppelung ausgeführt wurden und auf die verwiesen sei.

Die oben besprochene Krystallviolett-Synthese hat große Ähnlichkeit mit der Ketonsynthese aus Säurechloriden und tertiären Aminen.

<sup>1)</sup> und ebenso des Tetraäthyldiaminobenzophenons.

Eine eingehende Untersuchung der Ketonsynthesen aus Säurechloriden und tertiären Aminen resp. Phenoläthern dürfte ähnliche Verhältnisse ergeben.

Voraussichtlich werden auch bei anderen Farbstoffsynthesen analoge Verhältnisse angetroffen werden.



Dargestellt nach dem bekannten Krystallviolett-Verfahren aus Michlers Keton, Dipropylanilin und Phosphoroxchlorid. Analysiert wurde das Jodid; dieses krystallisiert hübsch aus Alkohol.

0.1558 g Sbst.: 0.0646 g AgJ. — 0.1488 g Sbst.: 0.3448 g CO<sub>2</sub>, 0.0959 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 62.70, H 6.84, J 22.87.

Gef. » 63.20, » 7.21, » 22.41.



Dargestellt aus Tetraäthylamidobenzophenon, Dipropylanilin und Phosphoroxchlorid. Analysiert wurde das Jodid, krystallisiert aus Alkohol.

0.1654 g Sbst.: 0.0640 g AgJ.

Ber. J 20.77. Gef. J 20.92.

### 197. P. Karrer:

#### Über Chinolyl-pyrryl-ketone und Chinolyl-pyrryl-carbinole.

[Aus der chem. Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 28. September 1917.)

Die Arbeiten über die Synthese des Chinins sind, besonders durch die Untersuchungen von A. Kaufmann und P. Rabe, in letzter Zeit soweit gefördert worden, daß die schließliche Verwirklichung der Synthese nur noch eine Frage der Zeit sein dürfte. Fast ebenso gewiß läßt sich aber auch heute schon voraussagen, daß die endlich vollendete Synthese des Chinins in absehbarer Zeit keine praktische Bedeutung erlangen wird, weil die Ausgangsmaterialien, die hierfür in Frage kommen, unter allen Umständen für eine technische Darstellung zu kostspielig sein werden. Infolgedessen ist es ein lohnendes Problem, nach chininähnlichen Verbindungen Umschau zu halten, die der Synthese leichter zugänglich sind, und die in biologischer und therapeutischer Hinsicht mit den Chininverbindungen verwandte Eigenschaften aufweisen. Auch in dieser Hinsicht haben die Arbeiten von