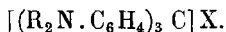


### 18. Günter Scheibe: Über die Farbe der Di- und Tri- [chinolyl-2]-methane und ihrer Abkömmlinge<sup>1)</sup>.

[Aus d. Institut für Angewandte Chemie in Erlangen.]

(Eingegangen am 14. November 1922.)

Fast ebenso zahlreich, wie die Arbeiten über die Di- und Triphenyl-methan-Farbstoffe, sind auch die Ansichten über die feineren Einzelheiten ihrer Konstitution. Neuerdings wurde durch eine Arbeit Wielands<sup>2)</sup>, der die freien Radikale der Triphenyl-methan-Farbstoffe wenigstens in Lösung dargestellt hat, die chinoide Struktur wieder zur Diskussion gestellt. Aber auch die Auffassungen, deren Keim mehr oder weniger in der alten Rosenstiehlschen Formel enthalten ist, haben eine Reihe gewichtiger Gründe für sich. Die Rosenstiehlsche Formel selbst, bei der das Anion direkt am Zentral-Kohlenstoffatom gebunden ist, scheidet für die Farbsalze allerdings aus, da Lifschitz<sup>3)</sup> und vorher Hantzsch und Oßwald<sup>4)</sup> nachwiesen, daß die Farbcyanide der Triphenyl-methan-Reihe ein Gleichgewicht farbig-farblos bilden<sup>3)</sup>, das durch ultraviolettes Licht in Richtung farbig verschoben wird, während sich im Dunkeln die farblose Form zurückbildet. Die weiße Form kann man auf gewöhnliche Art formulieren, für die farbige Form soll ein Symbol gebraucht werden, das nur bedeutet, daß hier die Bindung des Anions anders ist, ohne etwas Näheres auszusagen:



Daß dieses Gleichgewicht bisher nur bei den Farbstoffcyaniden beobachtet wurde, rührt wahrscheinlich daher, daß bei anderen Anionen das Gleichgewicht weit nach farbig verschoben ist. Ein solcher Wechsel der Bindungsart wurde nun auch bei Wasserstoff beobachtet, worüber in der vorliegenden Arbeit berichtet wird.

Seit der Arbeit Baeyers<sup>5)</sup> über die Chinon-imide der Triphenyl-methan-Farbstoffe ist man gewöhnt, diese Basen als grundverschieden von den Farbsalzen zu betrachten. Leider ist es Baeyer nicht gelungen, die Homolkasche Base des Parafuchsin

<sup>1)</sup> Bisherige Mitteilungen: B. 53, 2064 [1920], 54, 786 [1921], 55, 3158 [1922].

<sup>2)</sup> B. 55, 1816 [1922].

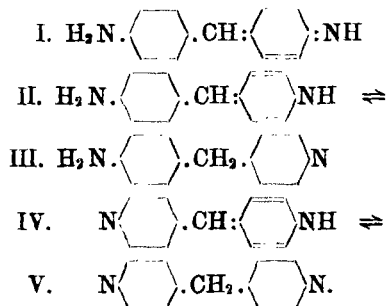
<sup>3)</sup> B. 52, 1919 [1919]; Ph. Ch. 97, 426 [1921].

<sup>4)</sup> B. 33, 306 [1900]; vergl. auch W. J. Müller, B. 43, 2609 [1910].

<sup>5)</sup> B. 23, 1621 [1890], 37, 597, 2848, 3191 [1904]; A. 354, 159 [1907].

rein darzustellen, er konnte nur am Stickstoff methyl- und phenyl-substituierte Homologe fassen. Vielleicht wurde dadurch eine Ähnlichkeit zwischen Base und Salz nicht aufgedeckt, die z. B. in dem unten beschriebenen Falle besteht.

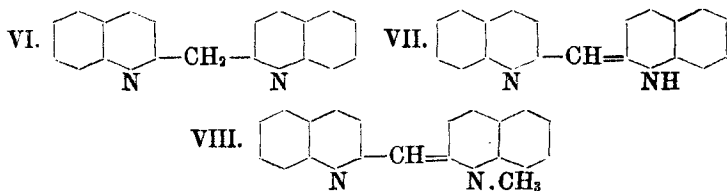
Wenn man bei Diphenyl-methan-Farbstoffbasen, die zunächst betrachtet werden sollen, rein formal einen oder zwei Stickstoffe in die Kerne verlegt, so gelangt man zu folgenden Pyridin-Derivaten:



Hier könnte sich der Übergang von Leukobase zu Farbbase durch Platzwechsel eines Wasserstoffatoms ohne Oxydations- und Reduktionsvorgang vollziehen. Diese einfachen Körper sind zwar bisher unbekannt (mit ihrer Synthese bin ich noch beschäftigt), dagegen liegen in den von mir dargestellten Di- und Tri-[chinoly-2]-methanen bereits Körper vor, die dieselbe Eigenschaft formal voraussehen lassen und sie, wie bereits kurz mitgeteilt wurde<sup>1)</sup>, tatsächlich besitzen. Es tritt rote und weiße Form auf, die die gleiche Zusammensetzung und das einfache Molekulargewicht aufweisen. Wichtig ist, daß die rote Form nicht etwa durch Solvatbildung mit dem Lösungsmittel beständig ist, sondern ohne Lösungsmittel kristallisiert, ferner, daß Lösungen in Äther, Benzol, Aceton, Alkohol und Methylalkohol dieselben charakteristischen Absorptionsbänder zeigen, mit kleinen Verschiebungen der Maxima, die in den Bereich der Kundtschen Regel fallen.

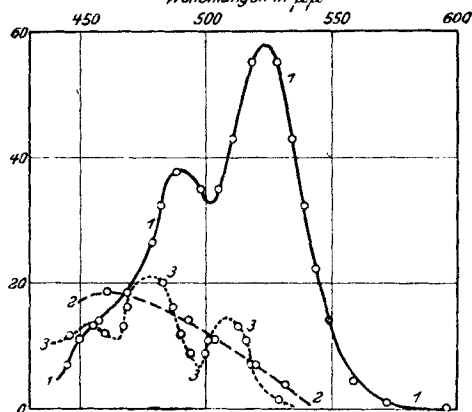
Die Kurve 3 in Fig. I stellt die Extinktionskoeffizienten einer  $n/_{10}$ -Lösung des Di-[chinoly-2]-methans in absol. Alkohol dar, gleichgültig, ob man von der roten oder der weißen Form ausgegangen ist, da sich nach einer gewissen Zeit in jeder Lösung ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen roter und weißer Form einstellt. Ein solcher Übergang der jeweiligen reinen Komponente in die andere tritt auch beim Schmelzen ein, ein Beweis, daß Lösungsmittel nichts mit dem Vorgang zu tun haben.

<sup>1</sup>. B. 53. 2064 [1920]. 54. 786 [1921].



Die Formel VI für das Di-[chinolyl-2]-methan und eine analoge für das Tri-[chinolyl-2]-methan wird allen Eigenschaften der weißen Form gerecht. Die der Iminformel der Diphenyl-methan-Farbstoffe nachgebildete Formel VII für die rote Form leistet nicht das gleiche. Die Absorption der freien Base hat Ähnlichkeit mit der des Monochlorhydrats und des Pseudo-iso-cyanins<sup>1)</sup>, die durch Kurve 1 in Fig. I dargestellt wird (Extinktionskoeffizienten der  $n_{1000}$ -Lösung in absol. Alkohol). Die Streifen haben den-

Fig. I.  
Wellenlängen in  $\mu\mu$



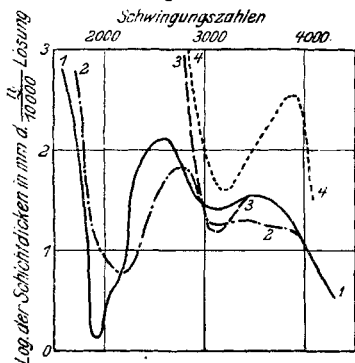
— Kurve 1: Extinktionskoeffiz. d.  $n_{1000}$ -Lösung des Pseudo-iso-cyaninjodids.  
 - - - » 2: » d.  $n_{1000}$ -Lösung des *N*-Methyl-chinolylen-chinaldins.  
 ···· » 3: » d.  $n_{10}$ -Lösung des Di-[chinolyl-2]-methans.

selben Abstand, nur ist die Nebenbande bei der Base verstärkt und die Maxima sind etwas nach Blau verschoben. Daß die Intensität der Absorption sich wesentlich geringer darstellt, rührt von allem davon her, daß es, wie oben erwähnt, nicht möglich ist, die reine

<sup>1)</sup> Das Pseudo-iso-cyanin besitzt nur zwei ausgebildete Banden. Die dritte Bande, die W. König (B. 55, 3298 [1922]) erwähnt, wird nur bei okularer Beobachtung als Kontrastbande vorgetäuscht.

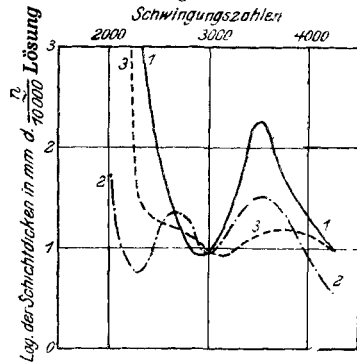
rote Form der Base in Lösung zu stabilisieren, daß daher ihre Konzentration nur gering ist und nicht der Gesamtmenge gelöster Base entspricht. Ersetzt man nun den Wasserstoff durch die Methylgruppe<sup>1)</sup>, so tritt diese an den Stickstoff (VIII), und nun ändert sich die Absorption grundlegend, wie Kurve 2 in Fig. I zeigt. Die drei Streifen der Base verschwimmen in einen. Ein, wenn auch weniger tiefes Gesamtband bleibt zwar bestehen, wie Kurve 2 in Fig. II zeigt. Kurve 1 dieser Figur gibt die Absorption des Pseudo-iso-cyanins im Ultraviolett und Sichtbaren nach der Hartley-Balyschen Methode wieder, derselben Methode, nach der auch Kurve 2 und alle übrigen auch auf das Ultraviolett sich erstreckenden Kurven gewonnen sind. (Für das sichtbare Gebiet wurde ein Spektrophotometer verwendet, das einen Bunsenschen Photometer nachgebildet war. Es gestattete Einzelheiten festzustellen, die bei der photographischen Methode verloren gehen, wie die Kurven der Fig. II zeigen. Über seine Konstruktion wird später berichtet werden.)

Fig. II.



- Kurve 1: Pseudo-iso-cyaninjodid.  
 - - - » 2: *N*-Methyl-chinolylen-chinaldin.  
 ····· » 3: Di-[chinolyl-2]-methan in überschüssiger Salzsäure.  
 - · - · » 4: Chinaldin in überschüssig. Salzsäure.

Fig. III.



- Kurve 1: Acetylaceton-diaminmonochlorhydrat.  
 - - - » 2: Monochlorhydrat der Dibenzal-Verbindung des Acetylaceton-harnstoffs.  
 ····· » 3: Dibenzal-Verbindung des Acetylaceton-harnstoffs.

Aus diesem Gegensatz zwischen der Base und ihren Salzen einerseits und dem *N*-Methyl-chinolylen-chinaldin (VIII) andererseits dürfen wir schließen, daß der freien Base nicht die rein

<sup>1)</sup> B. 54, 787 [1921].

chinoide Formulierung zukommt. Daß man andererseits aus dieser optischen Ähnlichkeit nicht auf weitgehende chemische Ähnlichkeit schließen darf, folgt aus Leitfähigkeitsbestimmungen, die ergaben, daß das Wasserstoffatom nicht etwa ionisiert ist. Denn durch Auflösen der Basen in Pyridin oder Alkohol wurde die Leitfähigkeit dieser Lösungsmittel nicht merkbar erhöht, trotzdem daß ein großer Teil als rote Form gelöst war.

Fassen wir das Vorstehende zusammen, so können wir mit Bestimmtheit sagen, daß das Wasserstoffatom der Base weder am Zentral-Kohlenstoff, noch an einem der Stickstoffatome in gewöhnlicher Bindung sitzt. Diese anomale Bindung folgt aus optischen Eigenschaften.

Es zeigt sich außerdem, daß der Wasserstoff leicht substituiert werden kann. Dabei ist der Ort, an den der Substituent tritt, von Interesse.

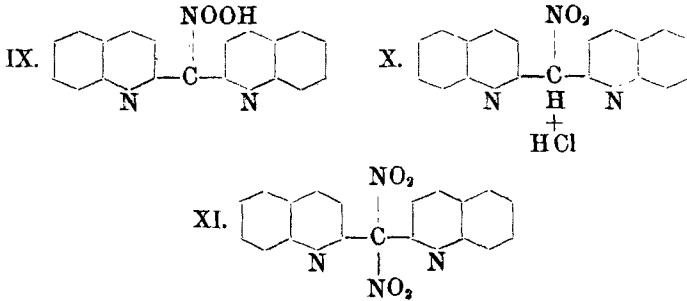
Die Alkylierung läßt auf dem beschrittenen Weg, Anlagerung von Halogenalkyl und Wiederabspaltung von Jodwasserstoff, keine Schlüsse zu, da das Methyl hier den Wasserstoff nicht direkt substituiert. Tieferen Einblick würde eine Alkylierung mit Diazo-methan gestatten, die noch nicht ausgeführt werden konnte.

Beim Di-[chinolyl-2]-methan gelang es bisher, die Gruppen  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  einzuführen. Die Leichtigkeit, mit der diese Gruppen an den Zentral-Kohlenstoff gehen, läßt über dessen ungesättigte Natur keinen Zweifel. Die freien Verbindungen sind zum Oxim bzw. zur Acinitro-Gruppe (IX) umgelagert und können daher zur Beurteilung des Einflusses der Substituenten auf die Farbe nicht herangezogen werden. Die Säuresalze dagegen, die nur 1 Mol. festhalten und, da sie auch in überschüssiger Säure ihre Farbe nicht mehr verändern, die freien  $\text{NO}$ - und  $\text{NO}_2$ -Gruppen (X) enthalten, zeigen durch ihre blaßgelbe bzw. gelbe Farbe, die durch eine allgemeine Absorption im Blau und Violett zustande kommt, eine deutliche Beeinflussung. Daß auch bei dieser Farbe der Wasserstoff noch eine Rolle spielt, zeigt die Dinitroverbindung (XI), die farblos ist trotz der Anhäufung der Nitrogruppen. Wie das Dichinolyl-2-keton<sup>1)</sup> zeigt, wirkt der Ersatz der beiden Wasserstoffatome durch Sauerstoff ebenso farbvernichtend.

Beim Tri-[chinolyl-2]-methan ist ebenfalls Ersatz des einen Wasserstoffatoms durch  $\text{NO}_2$ ,  $\text{OH}^2)$  und Br sehr leicht zu bewerkstelligen und alle diese Körper sind farblos, ebenso ihre Salze, soweit sie sich in Säuren ohne Zersetzung lösen.

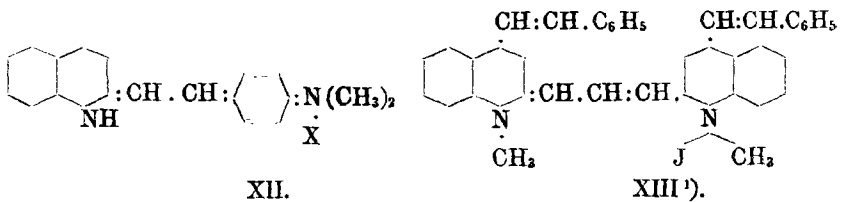
<sup>1)</sup> B. 55, 3157 [1922]

<sup>2)</sup> B. 53, 2064 [1920].



Diese Befunde zeigen, daß hier der Wasserstoff noch in der Bindungssphäre des Zentral-Kohlenstoffatoms sitzt. Das gilt aber nicht in gleicher Weise bei allen Verbindungen, bei denen ein solches wanderndes Wasserstoffatom angenommen werden kann. Z. B. scheint man für die Farbsalze des [*p*-Dimethylamino-benzal]-chinaldins eine chinoide Formulierung, bei der der Wasserstoff am Stickstoff sitzt, annehmen zu können (XII), denn mit salpetriger Säure entsteht ein dem Farbsalz völlig gleich gefärbtes Nitrosamin, das nun alkalibeständig ist.

Zu beachten ist, daß die oben erwähnten Substitutionsprodukte alle bei Gegenwart von Säure besonders leicht entstehen. Man kann also nicht ohne weiteres Schlüsse auf die Verhältnisse bei der freien Base daraus ziehen:

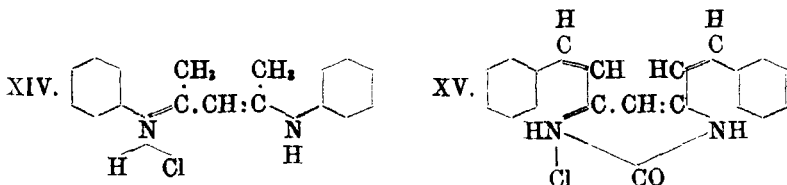


Wenn die Farbsalze nicht chinoide Struktur besitzen, müssen beide Pyridinkerne noch Reaktionen zeigen, die für aromatische Pyridinkerne charakteristisch sind, z. B. die Reaktionsfähigkeit von 2- und 4-Methylgruppen mit Aldehyden, die bei *N*-Methyl-lepidon und Chinaldon verschwunden ist. Tatsächlich lassen sich solche

<sup>1)</sup> O. Fischer und G. Scheibe, J. pr. [2] 100, 86 [1920]. Spektroskopische Untersuchungen haben mir die von Mills und Hamer vorgeschlagene Formel für die blauen Dicyanine schon vor einiger Zeit wahrscheinlich gemacht. Sie ist jetzt durch die schöne Arbeit von W. König bestätigt worden. Das Einschleichen eines weiteren Kohlenstoffatoms liegt innerhalb der Analysenfehlergrenze.

Chinocyanine, die in jedem Pyridinkern noch eine Methylgruppe in 2- oder 4-Stellung haben, mit 2 Mol. Aldehyd kondensieren (XIII)<sup>1)</sup>.

Sowohl das Anion bei den Farbsalzen als auch der Wasserstoff bei der roten Form der Base sind in ungewöhnlicher Form gebunden, ferner ist der benzoide Charakter der Pyridinkerne weitgehend gewahrt. Es fragt sich nun, welchen Einfluß haben diese Kerne auf die Lichtabsorption. Um das zu untersuchen, wurde das Monochlorhydrat des Acetylaceton-dianilids, bei dem dieselbe N-C-Kette wie beim Dichinolylmethan-monochlorhydrat, ohne die Pyridinkerne vorliegt, synthetisiert. Wie Kurve 1 in Fig. III zeigt, ist hier die Absorption fast ins Ultraviolett gerückt, so daß die Verbindung nur mehr gelb erscheint. Sie ist ein einfaches Band von nicht allzu großer Tiefe, das auffallende Ähnlichkeit mit dem der Alkalisalze des Acetyl-acetons selbst hat. (Diese optische Ähnlichkeit zwischen Sauerstoff- und Stickstoff-Verbindungen ist bei Benzaurin und Doebners Violett qualitativ schon beobachtet worden<sup>2)</sup>.) Auch diese Verbindung ist hauptsächlich eine einsäurige Base und nur als solche gefärbt. In überschüssiger Säure ist sie farblos. Diese Verhältnisse erinnern auch an die Amidine, die ebenfalls einsäurige Basen sind; es ist daher beabsichtigt, sie ebenfalls auf ihre Absorption im Ultraviolett zu untersuchen.



Sowohl die Tiefe des Absorptionsbandes, als auch seine Feinstruktur ist also bei den Farbsalzen des Di-[chinoly-2]-methans von den Pyridinkernen abhängig. Es könnte aber sein, daß nicht nur geschlossene Ringe, sondern auch seitlich hängende konjugierte Äthylengruppen denselben Effekt hervorbringen. Beim einfachen Acetylaceton-dianil ließ sich eine solche Verbindung nicht gewinnen, dagegen ist eine Dibenzalverbindung des Acetylaceton-harnstoffs bekannt, die ebenfalls eine einsäurige Base ist. Ihr Monochlorhydrat zeigt einen Haupt- und einen Nebestreifen. Daß der Ringschluß zwischen den beiden Stickstoffatomen, wie er bei dieser Verbindung neu hinzutritt, keine große Veränderung im Ab-

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 100, 86 [1920].

<sup>2)</sup> v. Baeyer, A. 354, 159 [1907].

sorptionscharakter hervorbringt, darf man aus der Ähnlichkeit der Spektren des Pseudo-iso-cyanins und des Chinolinrots schließen, die in ähnlicher Beziehung zueinander stehen, wie das Acetylaceton-dianil und das Acetylaceton-harnstoff-Derivat. Durch den Ringschluß tritt nur die Fluoreszenz hinzu, die offenbar dem Pyrimidin-Ring zuzuschreiben ist. Also darf man das Auftreten von Haupt- und Nebestreifen dieser besonderen Anordnung von Doppelbindungen zuschreiben. Über die Eigenschaften dieses Dihydropyrimidin-Ringes, der dem Chinolin- und Isochinolinrot zugrunde liegt, wird bei Gelegenheit einer Arbeit über diese berichtet werden.

Unsere bisherigen Ergebnisse sind also, daß für die vom Di- und Tri-[chinoly-2]-methan sich ableitenden farbigen Verbindungen die chinoide Struktur ausgeschlossen werden kann, ferner, daß der Wasserstoff nicht direkt an den Zentral-Kohlenstoff gebunden ist. Da er auch nicht an einem der beiden Stickstoffatome sitzt, andererseits aber Beziehungen sowohl zum Zentral-Kohlenstoff, als auch zu den beiden Stickstoffatomen durch die chemischen Umsetzungen deutlich werden, so müssen wir ihm eine Stellung innerhalb der Wirkungssphäre dieser drei Atome zuschreiben. Die optische Wirkung dieser Bindung des Wasserstoffs scheint nun ganz ähnlich zu sein, wie die der Bindung des Anions in den Farbstoffsalzen, trotzdem daß bei diesen die Spaltung in Ionen hinzukommt, die bei jenem fehlt. Die Ionisierbarkeit hat also hier keinen unmittelbaren Zusammenhang mit den optischen Eigenschaften.

Dieser Befund an einem verhältnismäßig komplizierten Molekül legte die Frage nach den Verhältnissen bei einfacheren Verbindungen nahe, bei denen die Wirkung der einzelnen optischen Komponenten klarer zu überschauen wäre. Die in der vorliegenden Arbeit herangezogenen Verbindungen erwiesen sich wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht als geeignet, es sollen daher die Versuche mit geeigneteren Substanzen wiederholt werden. Da außerdem alle derartig einfachen Substanzen nur im Ultraviolett absorbieren, wurde zunächst die Ausarbeitung einer bequemen quantitativen Methode zur Messung der ultravioletten Absorptionsspektren in Angriff genommen.

### Beschreibung der Versuche.

(Unter Mitarbeit von R. Pflöck, K. Scholl und E. Friedel.

Di-[chinoly-2]-methan wurde nach dem kürzlich<sup>1)</sup> mitgeteilten Verfahren dargestellt das ebensowenig wie das frühere

<sup>1)</sup> B. 55. 3158 [1922]



besondere Schwierigkeiten bietet. Der Mißerfolg W.Königs<sup>1)</sup> ist auf die Verwendung ganz reiner Ausgangsmaterialien zurückzuführen; denn die Reaktion wird durch die Gegenwart geringer Mengen Salzsäure, die dem 2-Chlor-chinolin von der Darstellung her noch anhaften, begünstigt. Aus dem Grunde hatte ich anfangs Chinaldin-chlorhydrat zugesetzt<sup>2)</sup>, was sich aber später unnötig erwies.

Die rote Form wurde auf dem bereits angegebenen Weg isoliert. Eine Analyse bestätigte nochmals ihre Zusammensetzung, ebenso gab sie das einfache Molekulargewicht, wie auch die weiße Form

6.782 mg Sbst.: 21.044 mg CO<sub>2</sub>, 3.317 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 81.41, H 5.22.

Gef. » 81.65, » 5.47.

Das berechnete Molekulargewicht ist 270. Für die weiße Form wurde in Benzol nach der Gefrierpunktmethode 279 und 293, für die rote 261 gefunden. Freilich wandelt sich auch im kalten Benzol jede der beiden Formen langsam um, so daß man im Augenblick der Messung nicht mehr die reinen Substanzen hat, doch ist diese Änderung bei raschem Arbeiten so gering, daß erhebliche Unterschiede im Molekulargewicht sich deutlich bemerkbar machen müßten.

#### Einwirkung von Salpetersäure auf Di-[chinoly-2]-methan.

Löst man die Base in absol. Alkohol und gibt 4 Mol. konz. Salpetersäure zu, so fällt in der Kälte das Dinitrat in glänzenden, weißen Blättchen aus:

0.1119 g Sbst.: 14.1 ccm N (22°, 744 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, 2HNO<sub>3</sub>. Ber. N 14.14. Gef. N 14.27.

Die im reinen Zustand weiße Verbindung verliert beim Erhitzen 1 Mol. Wasser und wird gelb. Dieselbe Verbindung erhält man auch, wenn man die alkohol. Lösung des Dinitrats auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen krystallisieren dann gelbe Tafeln vom Zersetzungspunkt 145°. Die Analysen stimmen auf obige Formel weniger 1H<sub>2</sub>O.

0.1237 g Sbst.: 16.25 ccm N (17°, 728 mm). -- 0.1338 g Sbst.: 17.3 ccm N (17°, 735 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 14.8. Gef. N 14.63, 14.54.

Die Verbindung ist das Mononitrat des am Zentral-Kohlenstoff einfach nitrierten Di-[chinoly-2]-methans. Denn beim Versetzen mit Natronlauge löst sich die Verbindung zunächst, um dann einen

<sup>1)</sup> B. 55, 3310 [1922].

<sup>2)</sup> B. 53, 2064 [1920]

farblosen krystallisierten Körper ausfallen zu lassen, der beim Trocknen im Toluolbad unter Wasserverlust eine gelbe Farbe annimmt. Schmp. 282°.

Dieses gelbe Salz ist das Natriumsalz der Mononitroverbindung.

0.1183 g Sbst.: 13.3 ccm N (25°, 740 mm). — 0.1411 g Sbst.: 0.0304 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Na. Ber. N 12.46, Na 6.82.

Gef. » 12.54, » 6.97.

Aus der alkohol-wäßrigen Lösung des Natriumsalzes fällt auf Zusatz der molekularen Menge Salzsäure die freie Mononitroverbindung aus. Aus Alkohol umkrystallisiert schmilzt sie bei 200°. Sie bildet gelbe Nadeln.

0.0941 g Sbst.: 0.2494 g CO<sub>2</sub>, 0.0359 g H<sub>2</sub>O. 0.1120 g Sbst.: 13.5 ccm N (26.5°, 743 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 72.36, H 4.15, N 13.34.

Gef. » 72.27, » 4.27, » 13.44.

Die Verbindung gibt mit überschüssiger Salpetersäure in Alkohol wieder das obige Mononitrat, ebenso mit Salzsäure ein Monochlorhydrat. Diese Eigenschaft, nur 1 Mol. Säure anzulagern, zeigt auch das in der letzten Arbeit beschriebene Oxim. Löst man das Mononitro-dichinolylnmethan in Eisessig und gibt unter Erwärmen Salpetersäure zu, so erhält man beim Verdünnen mit Wasser das Dinitro-dichinolylnmethan. Es bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, fast farblose Prismen vom Schmp. 140°. Es ist völlig unlöslich in Salzsäure und Natronlauge.

0.1503 g Sbst.: 20.2 ccm N (15°, 739 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 15.55. Gef. N 15.52.

Die Produkte der Einwirkung von Sauerstoff auf Di- und Tri-[chinolyl-2]-methan.

Di-[chinolyl-2]-keton und Tri-[chinolyl-2]-carbinol wurden schon beschrieben<sup>1)</sup>. Zur Sicherstellung der Konstitution des letzteren wurde durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid und wenig wasserfreiem Natriumacetat die Acetylverbindung dargestellt. Die Verbindung kann durch Wasser aus dem Reaktionsgemisch ausgefällt und aus Aceton umkrystallisiert werden. Schmp. 190°. Farblose Prismen.

0.1021 g Sbst.: 0.2957 g CO<sub>2</sub>, 0.0433 g H<sub>2</sub>O. — 0.0900 g Sbst.: 7.45 ccm N (16°, 763 mm).

C<sub>30</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 79.12, H 4.65, N 9.23.

Gef. » 79.0, » 4.75, » 9.36.

Ferner wurde eine Molekulargewichts-Bestimmung des Carbinols nach der Gefrierpunktmethode in Benzol ausgeführt. Ber. 413, gef. 392, 411.

<sup>1)</sup> B. 53, 2064 [1920]. 55, 3158 [1922].

Die Einwirkung  
von Brom auf Tri-[chinoly]-2]-methan

führt zum Tri-[chinoly]-2]-brom-methan. Zu 1 Mol. Base in Chloroform wird 1 Mol. Brom ebenfalls in Chloroform gegeben. Die Farbe der Lösung wechselt über dunkelrot nach gelb und es fallen gelbe Krystalle. Diese werden nach dem Auflösen in kaltem Pyridin und Ausfällen mit Alkohol rein weiß. In Aceton und Benzol ist die Verbindung leicht löslich, beim Lösen in Säuren tritt Zersetzung unter Rotfärbung ein. Schmp. 169°.

Eine Molekulargewichts-Bestimmung nach der Gefrierpunkts-Methode in Benzol ergab 440. Ber. 475.

0.1116 g Sbst.: 9.2 ccm N (26.5°, 743 mm). — 0.1058 g Sbst.: 0.0420 g AgBr.  
C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>Br. Ber. N 8.82, Br 16.79.  
Gef. » 8.92, » 16.89.

Mit Pikrinsäure in ätherischer Lösung ergibt die Verbindung ein Dipikrat.

0.1000 g Sbst.: 12.3 ccm N (24°, 743 mm). — 0.0894 g Sbst.: 10.8 ccm N (32°, 736 mm).

C<sub>34</sub>H<sub>21</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>Br. Ber. N 13.49. Gef. N 13.56, 13.53.

Wird das Tri-[chinoly]-2]-brom-methan mit alkohol. Kali gekocht, so erhält man den Äthyläther des Carbinols. Schmp. 179°. Farblose Krystalle.

4.255 mg Sbst.: 0.3626 ccm N (22°, 733 mm).  
C<sub>30</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. N 9.52. Gef. N 9.51.

Außerdem gewinnt man noch eine sehr hochschmelzende Verbindung, die nach der Analyse der Äther aus 2 Mol. Carbinol ist. Mit Phenyl-hydrazin in Benzol-Lösung läßt sich das Tri-[chinoly]-2]-brom-methan glatt zum Tri-[chinoly]-2]-methan reduzieren.

Das [*p*-Dimethylamino-benzal]-chinaldin wurde nach Noelting und Witte<sup>1)</sup> dargestellt. Durch Erhitzen gleicher Moleküle  $\alpha$ -Picolin und *p*-Dimethylamino-benzaldehyd mit etwas Chlorzink im Schießrohr auf 200° ließ sich das ihm analoge [*p*-Dimethylamino-benzal]-picolin gewinnen. Es bildet hellgelbe Krystalle vom Schmp. 139° und gibt ebenso wie das Chinaldin-Derivat mit Säuren Farbsalze, die selbstverständlich durch Alkali sofort wieder zerlegt werden. Läßt man auf die sauren Lösungen salpetrige Säure einwirken, so entstehen Substanzen, die ebenso gefärbt sind wie die einfachen Farbsalze, aber nun gegen Alkali beständig sind. Das Anion läßt sich nun nicht mehr

<sup>1)</sup> B. 39, 2750 [1906].

ablösen. Diese Substanzen müssen wohl als Nitrosamine aufgefaßt werden. Analyse des [*p*-Dimethylamino-benzal]-picolins:

0.1314 g Sbst.: 14.5 ccm N (17°, 739 mm).

$C_{15}H_{16}N_2$ . Ber. N 12.5 Gef. N 12.63.

Die Reaktion wird noch eingehend untersucht.

#### Acetylaceton-dianil und seine Salze.

Mit 1 Mol. Anilin verbindet sich das Acetyl-aceton schon beim Erwärmen auf dem Wasserbad quantitativ<sup>1)</sup>, dagegen ist das zweite Mol. auf demselben Wege nicht einzuführen. Wenn man molekulare Mengen mit 1 Mol. Chlorzink und etwas Alkohol erwärmt, so erhält man ein in weißen Prismen krystallisierendes Chlorzink-Doppelsalz des Dianils. Zers.-Pkt. 256°.

0.1982 g Sbst.: 0.1457 g AgCl.

$C_{17}H_{18}N_2, ZnCl_2$ . Ber. Cl 18.34. Gef. Cl 18.4.

Versucht man aus diesem Doppelsalz durch Ammoniak das freie Dianil zu gewinnen, so erhält man ein Öl, das nach kurzem Stehen in das Monoanil und Anilin gespalten ist. Versetzt man das Öl rasch wieder mit einer alkohol. Lösung von Chlorzink, so erhält man das Doppelsalz zurück. Kondensiert man das Monoanil mit 1 Mol. Anilin-chlorhydrat durch Kochen in absol. Alkohol, so krystallisieren beim Erkalten gelbe Prismen aus, die das verhältnismäßig beständige Monochlorhydrat des Dianils sind. Schmp. 218°.

0.1554 g Sbst.: 0.4049 g  $CO_2$ , 0.0933 g  $H_2O$ . — 0.1129 g Sbst.: 9.6 ccm N (19°, 743 mm). — 0.1416 g Sbst.: 12.5 ccm N (17°, 738 mm). — 0.2860 g Sbst.: 0.1425 g AgCl.

$C_{17}H_{18}N_2Cl$ . Ber. C 71.18, H 6.68, N 9.78, Cl 12.37.

Gef. » 71.1, » 6.71, » 9.8, 9.9, » 12.33.

Auch hieraus ließ sich das Dianil selbst nicht krystallisiert gewinnen. Zu den Beobachtungen O. Starcks<sup>2)</sup> ist noch nachzutragen, daß die im Licht hergestellten und daher gelben Krystalle des Acetylaceton-harnstoffs bei 95° zu einer farblosen Flüssigkeit zusammenschmelzen, die schon bei ca. 100° wieder fest wird; die feste Substanz nimmt bei höherer Temperatur auch die gelbe Farbe wieder an. Sie schmilzt dann, wie Starck angibt, wieder bei 198°.

Ferner zeigt das saure Salz der Dibenzal-Verbindung des Acetylaceton-harnstoffs, das nur 1 Mol. Salzsäure enthält, schöne, gelbe Fluoreszenz.

Analyse des Chlorhydrates: 0.1630 g Sbst.: 0.0705 g AgCl.

$C_{20}H_{17}ON_2Cl$ . Ber. Cl 10.5 Gef. Cl 10.7.

<sup>1)</sup> B. 37, 1322 [1904].

<sup>2)</sup> B. 42, 704 [1909].