

durch Zusatz von 7 ccm 2*n* NaOH das *Ylid III* gefällt; nach Umkristallisieren aus Cyclohexan 3 g (6.9 mMol) (69% d. Th.), Schmp. 104–106°.

$C_{26}H_{27}O_4P$ (434.5) Ber. C 71.87 H 6.26 Gef. C 72.29 H 6.35

Phosphoniumsalz Nr. 9: 3 g (6.1 mMol) Phosphoniumsalz Nr. 9 werden bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches mit 2*n* NaOH erhitzt. Anschließend wird mit Benzol ausgeschüttelt und aus der Benzolschicht mit Formaldehyd/Salzsäure nach¹⁾ 1.0 g (3.8 mMol) (62% d. Th.) *Triphenylphosphin* extrahiert. Schmp. und Misch-Schmp. 81°. Nach dem Abdampfen des Benzols hinterbleiben 0.4 g (1.4 mMol) (23% d. Th.) *Triphenylphosphinoxid*. Aus der alkalischen Schicht werden nach Ansäuern 0.7 g eines unscharf schmelzenden Säuregemisches extrahiert. Dieses wird mit 1.8 g Triphenylphosphin-hydrobromid und 9 ccm Acetonitril 15 Min. erhitzt und anschließend durch Zugabe von Äther 1.2 g (2.45 mMol) (50% d. Th.) *Phosphoniumsalz Nr. 4* gefällt. Schmp. und Misch-Schmp. 243°. Aus dem Filtrat werden mit Natronlauge ca. 100 mg *Hydrozimsäure* isoliert. Schmp. und Misch-Schmp. 48–49°.

Phosphoniumsalz Nr. 10: 2 g (4.5 mMol) Phosphoniumsalz Nr. 10 werden in 50 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm 2*n* NaOH erwärmt. Hierbei scheiden sich 1.1 g (4.2 mMol) (93% d. Th.) *Triphenylphosphin* ab. Schmp. und Misch-Schmp. 80°.

GÜNTER SCHEIBE und HANS J. FRIEDRICH

Synthese und Reaktionen der Chinolymethane

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 8. Dezember 1960)

Die über die Pyridinringe verknüpften Chinolymethane, die Stammsubstanzen der Monomethincyaninfarbstoffe, bilden in der Regel eine farblose und eine tautomere rote Form. In der roten Form tritt bei den in 2,2'-Stellung verknüpften Verbindungen eine N—H · · N-Wasserstoffbrücke auf. Die chemischen Eigenschaften stehen in enger Beziehung zu den besonderen Struktureigenschaften der tautomeren Formen und werden durch sterische Bedingungen in charakteristischer Weise beeinflusst.

A. SYNTHESE

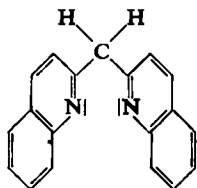
Kondensiert man Chinaldin und 2-Chlor-chinolin im Molverhältnis 1 : 1, so erhält man nebeneinander Di-chinoly-(2)-methan (I) und Tri-chinoly-(2)-methan (II), die sich auf Grund ihrer voneinander verschiedenen Basizität durch fraktionierte Salzbildung trennen lassen¹⁾. Durch Kondensation im Molverhältnis 2 : 1 erhält man I mit 70-proz. Ausbeute^{2, 3)}. Die Kondensation unterbleibt bei Verwendung reiner Aus-

¹⁾ G. SCHEIBE und E. ROSSNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 2064 [1920].

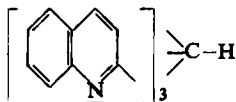
²⁾ G. SCHEIBE, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 786 [1921].

³⁾ G. SCHEIBE und G. SCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3157 [1922].

gangsstoffe⁴⁾, läuft aber bei Zusatz von Spuren Säure sofort katalytisch ab, da sich durch die laufende HCl-Abspaltung intermediär das gegenüber dem Chinaldin reaktionsfähigere Chinaldin-hydrochlorid bildet⁵⁾.

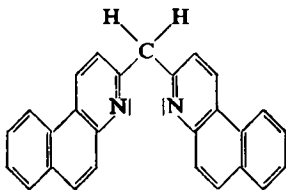


I

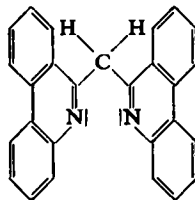


II

Durch analoge Kondensation zwischen den entsprechenden Methyl- und Chlorderivaten kommt man zum Bis-[5.6-benzo-chinoly(2)]-methan (III)⁶⁾ und Diphenanthridyl-(9)-methan (IV)⁷⁾ und zu den entsprechenden Triverbindungen

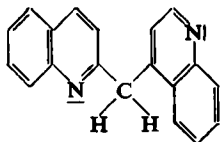


III

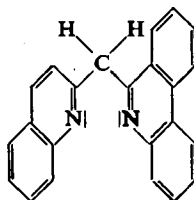


IV

Alle diese *symmetrischen* Verbindungen sind sehr stabil. Im Gegensatz dazu treten bei der Synthese *asymmetrischer* Chinolylmethane Komplikationen auf. Bei der Kondensation von 4-Chlor-chinolin mit Chinaldin (2-Chlor-chinolin und Lepidin reagieren praktisch nicht) erhält man neben dem zu erwartenden Chinoly(2)-chinoly(4)-methan (V) durch Sekundärreaktion Di-chinoly(2)-methan (I)⁸⁾. Es wurde nachgewiesen, daß das gebildete V sich mit überschüssigem Chinaldin zu I und Lepidin umsetzt⁸⁾.



V



VI

Aus den gleichen Gründen erhält man bei der Kondensation von 2-Chlor-chinolin mit 5.6-Benzo-chinaldin in der Hauptsache *nicht* Chinoly(2)-[5.6-benzo-chinoly(2)]-methan, sondern das *symmetrische* III⁶⁾.

Bei der Reaktion von 9-Methyl-phenanthridin mit 2-Chlor-chinolin wie auch bei der von 9-Chlor-phenanthridin mit Chinaldin entstehen neben dem Chinoly(2)-

4) W. KÖNIG, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 3310 [1922].

5) G. SCHEIBE, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 137 [1923].

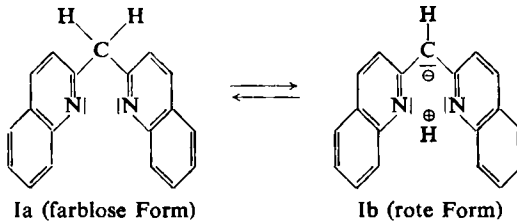
6) F. K. v. AMMON, Dissertat. Techn. Hochschule München 1944.

7) A. RAETHEL, Dissertat. Techn. Hochschule München 1941.

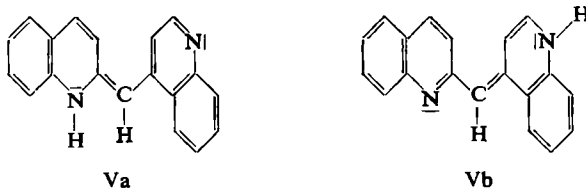
8) H. DÜRR, Dissertat. Univ. Erlangen 1926.

phenanthridyl-(9)-methan (VI) durch dessen sekundäre pyrolytische Spaltung und Vereinigung der Bruchstücke zu symmetrischen Produkten IV und I⁷⁾. IV erhält man auch durch Erhitzen von VI mit 9-Methyl-phenanthridin⁷⁾.

Die Chinolylmethane werden aus der Synthese meist in *farblosen* Kristallen erhalten. Sie treten aber in der Regel auch noch in einer tautomeren *roten* Form auf^{1,2)}. In der roten Form tritt — wie aus spektroskopischen Untersuchungen⁹⁻¹¹⁾ und aus den chemischen Eigenschaften folgt — eine N—H···N-Wasserstoffbrücke auf, z. B. beim Di-chinolyl-(2)-methan (I).



Bei V ist auf Grund der andersartigen Verknüpfung der Chinolinringe die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke sterisch nicht möglich. Da das N-Atom des in 4-Stellung verknüpften Chinolinrings stärker basische Eigenschaften zeigt als das N-Atom des Chinolyl-(2)-Rings⁸⁾, ist hier für die rote Form eine Struktur wie Vb anzunehmen*).



Im *kristallisierten* Zustand ist bei I, II, III und V die farblose Form, bei IV und VI die rote Form bevorzugt. In Lösungen bilden sich jeweils von der Art des Lösungsmittels abhängige Gleichgewichte aus^{5, 9, 10, 12)}. Die Umlagerungsgeschwindigkeit bei der Gleichgewichtseinstellung ist ebenfalls stark von der Art des Lösungsmittels abhängig.

Die besonderen Strukturmerkmale der beiden tautomeren Formen bedingen nun für jede Form charakteristische Reaktionen.

B. REAKTIONEN

a) Chelatkomplexbildung

Das Di-chinolyl-(2)-methan (I), ebenso das Di-chinolyl-(2)-amin, bildet auf Grund seiner besonderen Struktur — im Gegensatz zum Chinolyl-(2)-chinolyl-(4)-methan

*¹⁾ Im IR-Spektrum wurde bei 3400/cm eine normale N—H-Schwingung gefunden.

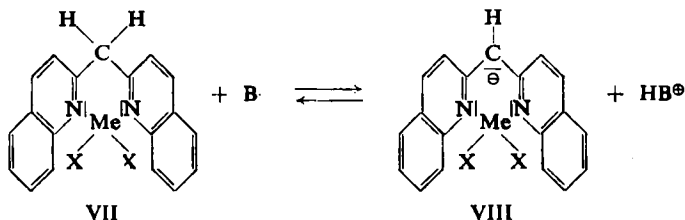
⁹⁾ G. SCHEIBE und W. RIESS, Chem. Ber. **92**, 2189 [1959].

¹⁰⁾ H. J. FRIEDRICH und G. SCHEIBE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem., in Vorbereitung.

¹¹⁾ W. WASMER, Dissertat. Techn. Hochschule München 1942.

¹²⁾ G. SCHEIBE und G. KILIAN, Z. physik. Chem. **15 E**, 468 [1931].

(V) — mit Halogeniden geeigneter zweiwertiger Metalle leicht tetraedrische Komplexe VII vom Typ der Dihalogendiammine¹³⁾. Für diese Komplexbildung muß das



Zentralmetallion aus sterischen Gründen zwei Bedingungen, die von der Molekel des Chelatbildners gestellt werden, erfüllen: 1. es darf keinen wesentlich größeren Ionenradius als 0.70 Å haben, und 2. im vierfach koordinierten Zustand muß eine tetraedrische Bindungskonfiguration möglich sein, da die H-Atome in 8.8'-Stellung der Chinolinringe eine quadratisch ebene Struktur sterisch nicht zulassen. Die Komplexbildung von Zn^{II} oder Co^{II} im Gegensatz zu Hg^{II} oder Cu^{II} und Ni^{II} macht dies deutlich¹³⁾. Im Gegensatz zu I und Di-chinoly(2)-amin könnten Di-pyridyl-(2)-methan und Di-pyridyl-(2)-amin auch zur Bildung ebener Komplexe mit Ni^{II} - oder Cu^{II} -Salzen fähig sein¹⁴⁾.

Analog dem Di-chinoly(2)-methan (I) verhält sich in dieser Beziehung das Bis-[5.6-benzo-chinoly(2)]-methan (III) im Gegensatz zum Di-phenanthridyl-(9)-methan (IV), da nur die farblose Form zur Komplexbildung fähig ist und IV und VI weitgehend in der roten Form mit (durch die N—H...N-Wasserstoffbrücke) blockierten N-Atomen vorliegen¹⁰⁾. Auch das Tri-chinoly(2)-methan (II) ist nicht zur Komplexbildung fähig, da — offenbar begründet durch den Raumanspruch des dritten Chinolinrings in der tetraedrischen, farblosen Form — die Komplexbildung sterisch gehindert wird.

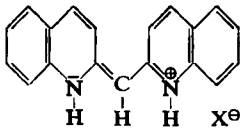
Es gelingt nun, durch Protonenacceptoren B, wie z. B. *N,N*-Dimethyl-formamid oder Piperidin, vom neutralen farblosen Komplex VII ein Proton abzulösen und dadurch zu einem roten Komplexanion VIII mit einer dem roten Di-chinoly(2)-methan vergleichbaren Struktur zu gelangen¹³⁾. Bei zunehmender Basizität des Protonenacceptors B (z. B. in der Reihe *N,N*-Dimethyl-formamid → Pyridin → Piperidin) wird einerseits das Säure-Base-Gleichgewicht VII \rightleftharpoons VIII weiter von links nach rechts verschoben, andererseits erfolgt mehr und mehr Austauschreaktion zu B_2MeX_2 und Di-chinoly(2)-methan.

b) Salzbildung

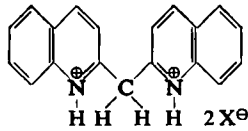
I bildet zwei Reihen von Salzen: 1. kationische Salze und 2. anionische Salze. Mit Säuren HX erhält man je nach Molverhältnis rote Monosalze vom Typ IX oder farblose Disalze vom Typ X²⁾. Mit Alkalimetallen Me wie Lithium, Natrium und Kalium erhält man rote Salze vom Typ XI⁹⁾.

¹³⁾ G. SCHEIBE und H. J. FRIEDRICH, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 720 [1960].

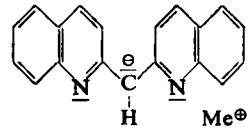
¹⁴⁾ H. J. FRIEDRICH, H. H. CREDNER und W. GÜCKEL, Techn. Hochschule München, unveröffentlicht.



IX

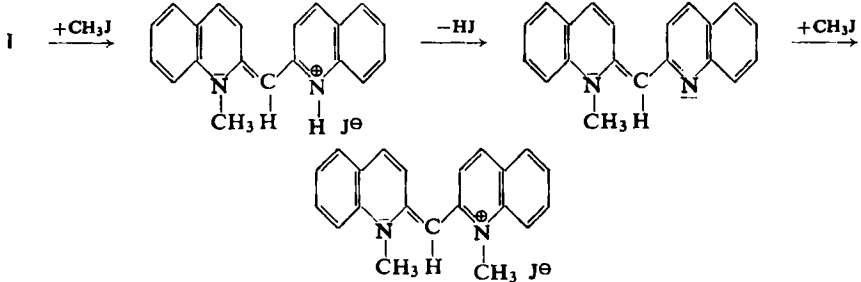


X



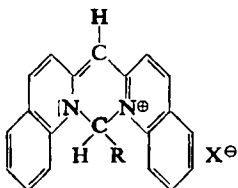
XI

Mit den kationischen Monosalzen IX sind die Pseudoisocyanine vergleichbar, die sich von I aus in durchsichtiger Reaktion aufbauen lassen²⁾:



Im Gegensatz zu den Farbbasen liegen diese Farbsalze in *linear gestreckter* Konfiguration vor¹⁰⁾.

Durch Methylierung von Chinolyl-(2)-chinolyl-(4)-methan (V) mit Methyljodid und Jodwasserstoffabspaltung kommt man nur zu der sich von V b ableitenden *N*-Methylbase. Die isomere, sich von Va ableitende *N*-Methylbase kann nur über die Kondensation von 4-Chlor-chinolin mit einem *N*-Methyl-chinaldiniumsalz dargestellt werden⁸⁾. Beide isomere Methylbasen liefern dann mit Methyljodid das Isocyanin⁸⁾.

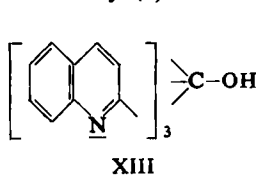
XII: R = H oder C₆H₅

Beim Tri-chinolyl-(2)-methan (II) kann in analoger Weise außerdem noch das N-Atom des *dritten* Chinolinrings mit Methyljodid reagieren¹⁵⁾.

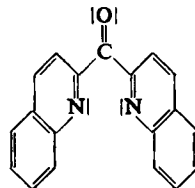
Durch Umsetzung von I mit Benzalchlorid oder Methylenjodid in Pyridin kommt man direkt zu den Chinolinrotfarbstoffen XII^{2, 16)}, wie sie auch von II¹⁶⁾, III und IV⁶⁾, *nicht* aber — wie zu erwarten — von V gebildet werden.

c) Oxydation

Tri-chinolyl-(2)-methan (II) bildet durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd oder Luftsauerstoff Tri-chinolyl-(2)-carbinol (XIII)¹⁾.



XIII

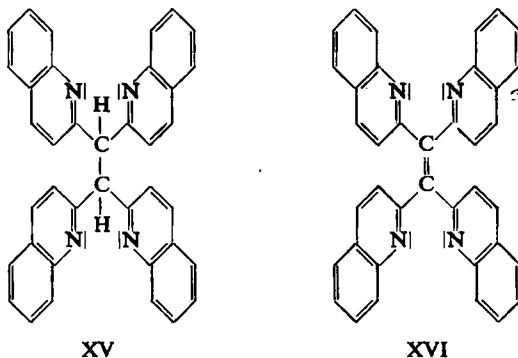


XIV

¹⁵⁾ W. FISCHER, Dissertat. Univ. Erlangen 1925.

¹⁶⁾ G. SCHEIBE und W. FISCHER, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 502 [1926].

Das Di-chinolyl-(2)-methan (I) zeigt, daß sich freie Base, Mono- und Disalz sehr verschieden gegenüber Oxydationsmitteln verhalten. Durch Oxydation mit Luft-sauerstoff erhält man — wie auch durch Kondensation der Base mit *p*-Nitroso-dimethylanilin und anschließende Spaltung mit Schwefelsäure — Di-chinolyl-(2)-keton (XIV)³. Analog verläuft die Reaktion bei V zum Chinolyl-(2)-chinolyl-(4)-keton⁸). Die Oxydation des Di-chinolyl-(2)-methans mit Chromsäure in 5-proz. Schwefelsäure liefert das Tetrachinolyläthan XV, in 2,5-proz. Schwefelsäure das Tetrachinolyläthylen XVI, und in konz. Säure erfolgt überhaupt *keine* Oxydation mehr¹⁷).



Im Gegensatz zum farblosen Äthylenderivat XVI ist das Äthan XV wieder zur Bildung einer tautomeren, roten Form fähig¹⁷). Umgekehrt lassen sich bei der Reduktion von XVI mit Zink in saurer Lösung die gleichen Beobachtungen der *pH*-Abhängigkeit machen wie bei der Oxydation von I. In Essigsäure erfolgt Reduktion zu I, in Salzsäure nur zu XV, und in konzentrierter Säure findet *keine* Reduktion mehr statt.

d) Elektrophile Substitution in der *meso*-Stellung

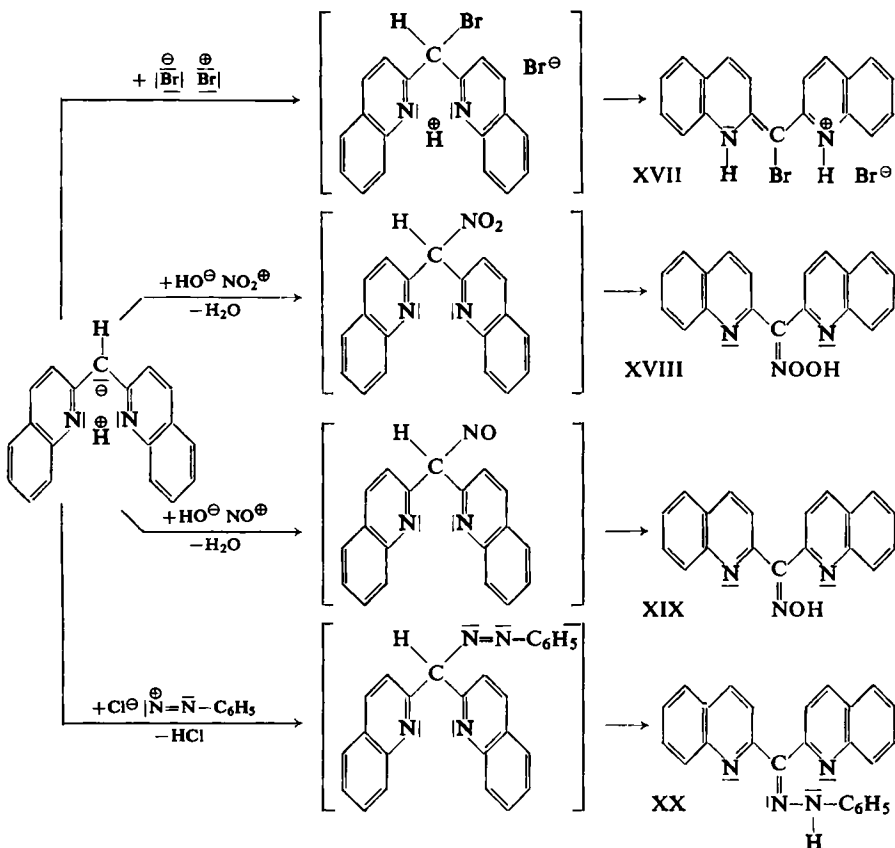
Es ist verständlich, daß der Wasserstoff am N-Atom in der tautomeren *roten* Form der Chinolylmethane nicht die Reaktionen eines Aminowasserstoffs zeigt, wenn man eine weitgehend symmetrische Wasserstoffbrücke zwischen den Stickstoffatomen annimmt. Es konnte weder ein *N*-Acetyl- noch ein *N*-Nitrosoderivat erhalten werden⁹).

Wie auch bei anderen „anionaktiven C—H-Verbindungen“ sind z. B. beim *roten* Di-chinolyl-(2)-methan die typisch elektrophilen Substitutionsreaktionen möglich, und zwar finden sie alle in der *meso*-Stellung statt und werden von einer Umlagerung des noch an C-9 vorhandenen Wasserstoffs begleitet. Es sind die Reaktionen mit Brom¹⁷), Salpetersäure⁵), salpetriger Säure³) und Benzoldiazoniumchlorid³) (s. Formelschema auf S. 1342).

XVII wird durch HBr-Abspaltung in die freie Base und durch weitere Bromierung in das Dibrom-di-chinolyl-(2)-methan übergeführt¹⁷), XVIII durch weitere Nitrierung in das Dinitro-di-chinolyl-(2)-methan⁵). Das Oxim XIX erhält man auch aus XIV und Hydroxylamin, das Hydrazon XX aus XIV und Phenylhydrazin³).

¹⁷) E. FLEGER, Dissertat. Univ. Erlangen 1926.

Die Einwirkung von Brom auf II führt zum Tri-chinoly(2)-brommethan, welches mit Äthanol und KOH in den Äthyläther des Carbinols XIII übergeführt werden kann⁵⁾.



e) Sterische Reaktionseffekte

Besonders bei der Komplexbildung der Chinolylmethane treten — wie ausgeführt wurde — sterische Effekte auf, die durch die Raumbeanspruchung der aromatischen Ringe des Chelatbildners¹³⁾ oder durch die Blockierung der N-Atome durch die Wasserstoffbrücke¹⁰⁾ bedingt werden.

Das sich von IV ableitende *Tri*-phenanthridyl-(9)-methan existiert im Kristall wie in Lösung *ausschließlich* in der farblosen Form, da hier eine ebene Molekelstruktur sterisch unmöglich ist¹⁰⁾.

Die Bromierungsreaktion in der *meso*-Stellung (XVII) läßt ebenfalls sterische Einflüsse gut erkennen. Im Gegensatz zum roten Di-chinoly(2)-methan (Vb), Pseudoisocyanin (S. 1340)¹⁸⁾ und Chinolinrot (XII)¹⁸⁾ kann beim roten Di-phenanthridyl-(9)-methan und bei dem sich von XII ableitenden Phenanthridinrot der Wasserstoff am

¹⁸⁾ A. MAREIS, Techn. Hochschule München, unveröffentlicht.

meso-C-Atom nicht direkt durch Brom substituiert werden. Als Grund dafür muß eine sterische Hinderung der Bromierung durch die H-Atome in 8.8'-Stellung der Phenanthridinringe angenommen werden¹⁰.

Der FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT DER DEUTSCHEN WISSENSCHAFT und dem FONDS ZUR FÖRDERUNG DER CHEMIE danken wir für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten, ferner den FARBWERKEN HOECHST, den FARBENFABRIKEN BAYER und der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK für die Überlassung wertvoller Chemikalien.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Bis- und Tris-[5.6-benzo-chinoly-(2)]-methan*⁶⁾: 10 g 5.6-*Benzo-chinaldin* und 6 g 2-*Chlor-5.6-benzo-chinolin* werden 3 Stdn. auf 300° erhitzt. Die Masse färbt sich tief rot. Nach dem Erkalten wird mit 100 ccm Äthanol und 20 ccm 2*n* NaOH aufgekocht, die Lösung abgossen und der dunkle Rückstand in Pyridin aufgenommen. Beim Einengen der Lösung kristallisiert zunächst die Triverbindung (Schmp. 281°), dann das *Bis-[5.6-benzo-chinoly-(2)]-methan* (III). Farblose Blättchen (aus Pyridin), Schmp. 205°, unlöslich in Wasser, Äther und Hexan, löslich in Pyridin, Benzol, Chloroform und Aceton. Ausb. 63% d. Th.

C₂₇H₁₈N₂ (370.5) Ber. C 87.54 H 4.90 N 7.83 Gef. C 87.40 H 5.09 N 7.31

Di-phenanthridyl-(9)-methan (IV)⁷⁾: 5 g 9-*Chlor-phenanthridin* und 10 g 9-*Methyl-phenanthridin* werden gut gemischt und vorsichtig zum Schmelzen erhitzt. Nach kurzer, heftiger Reaktion ist die Umsetzung beendet. Das tief rotviolette Kondensationsprodukt wird mit äthanol. Natronlauge gut ausgekocht. Der Rückstand wird aus *N.N*-Dimethyl-formamid umkristallisiert.

Orangerote Blättchen, Schmp. 340°, unlöslich in Wasser und Äthanol, löslich in Chinolin, Anilin, Nitrobenzol und *N.N*-Dimethyl-formamid. Ausb. 90% d. Th.

C₂₇H₁₈N₂ (370.5) Ber. C 87.54 H 4.90 N 7.83 Gef. C 87.36 H 4.80 N 7.34

Tri-phenanthridyl-(9)-methan: 5 g 9-*Chlor-phenanthridin* und 2.5 g 9-*Methyl-phenanthridin* werden, wie beim *Di-phenanthridyl-(9)-methan* angegeben, kondensiert und aufgearbeitet. Farblose Kristalle, Schmp. 380° (aus *N.N*-Dimethyl-formamid), unlöslich in Wasser, löslich in Chinolin und *N.N*-Dimethyl-formamid. Ausb. 92% d. Th.

Chinoly-(2)-phenanthridyl-(9)-methan (VI)⁷⁾: 4 g 9-*Methyl-phenanthridin* und 1.7 g 2-*Chlor-chinolin* werden gemischt und vorsichtig zum Schmelzen erhitzt. Es erfolgt heftige Reaktion und Bildung einer tief rotvioletten Schmelze. Das Kondensationsprodukt wird in Pyridin gelöst. Das *Di-phenanthridyl-(9)-methan* (IV) kristallisiert in orangeroten Blättchen aus. Das Filtrat wird i. Vak. eingeengt, dann mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Der Ätherextrakt wird mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt, wobei das stärker basische VI leichter in die Säure geht als das schwächer basische *Di-chinoly-(2)-methan* (I). Die Säure wird mit Natronlauge neutralisiert und VI erneut ausgeäthert. Der Ätherextrakt wird gut mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand bildet, aus Ligroin umkristallisiert, rote Nadeln, Schmp. 165°, unlöslich in Wasser und Äthanol, löslich in Benzol, Pyridin, Äther, Ligroin und *N.N*-Dimethyl-formamid, Ausb. an VI 20% d. Th.

C₂₃H₁₆N₂ (320.4) Ber. C 86.22 H 5.03 N 8.75 Gef. C 86.03 H 5.03 N 8.81

*Chinoly-(2)-chinoly-(4)-methan*⁸⁾ (V): 5 g 4-*Chlor-chinolin* und 10 g *Chinaldin* werden zum Sieden erhitzt. Es tritt heftige Reaktion ein, wobei sich die Reaktionsmasse tief violett färbt. Nach dem Abkühlen wird das zähflüssige Reaktionsprodukt in Äthanol gelöst und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Dann werden mit Wasserdampf unveränderte Ausgangs-

produkte abdestilliert. Der harzige Rückstand wird gut mit Wasser gewaschen, in Äthanol gelöst und mit Bromwasserstoffsäure im Überschuß versetzt. Aus der violetten Lösung kristallisiert nach Ätherzusatz das Dihydrobromid, welches aus Äthanol umkristallisiert wird. Zur Gewinnung der freien Base wird es in Äthanol gelöst und mit Ammoniak versetzt. Die ausfallende Base wird aus Aceton unter Wasserzusatz umkristallisiert. Schwach rosafarbene Nadeln, Schmp. 104°, unlöslich in Wasser, löslich in Äthanol, Äther, Aceton und Benzol, Ausb. 34% d. Th.

$C_{19}H_{14}N_2$ (270.3) Ber. N 10.36 Gef. N 10.30

1-Methyl-chinolon-(4)-[chinolyl-(2)-methid]⁸⁾: 0.5 g *V* werden mit *Methyljodid* im Bombenrohr 1 Stde. auf 100° erhitzt. Das rotviolette Reaktionsprodukt wird mit Äther gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Durch Lösen in wenig heißem Pyridin und Versetzen mit Ammoniak erhält man die freie Base. Rote Nadeln mit gelbgrünem Oberflächenglanz, Schmp. 158°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Pyridin und Aceton, Ausb. 90% d. Th.

$C_{20}H_{16}N_2$ (284.4) Ber. N 9.85 Gef. N 10.02

1-Methyl-chinolon-(2)-[chinolyl-(4)-methid]⁸⁾: 1 g *4-Chlor-chinolin* und 0.75 g *N-Methyl-chinaldinium-methylsulfat* werden 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Das beim Erkalten zu einer tief rotvioletten Masse erstarrende Reaktionsprodukt wird mit Äther gewaschen, dann in Äthanol gelöst und mit überschüss. Perchlorsäure versetzt. Das auf Ätherzusatz kristallisierende Perchlorat wird aus Äthanol umkristallisiert und in äthanol. Lösung durch Ammoniak in die freie Base übergeführt. Umkristallisieren aus Pyridin unter Zusatz von Ammoniak gibt feine Nadeln, die gegen CO_2 aus der Luft sehr empfindlich sind. Schmp. 97°.

$C_{20}H_{16}N_2$ (284.4) Ber. N 9.85 Gef. N 9.84

Chinolyl-(2)-chinolyl-(4)-keton⁸⁾: 0.5 g *V* und 0.25 g *p-Nitroso-dimethylanilin* werden unter Zusatz von wenig KOH in 10 ccm Pyridin gelöst und 90 Min. erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und aus Pyridin umkristallisiert. Das schwach gelb gefärbte Kondensationsprodukt (Schmp. 259°) wird durch Kochen mit verd. Schwefelsäure gespalten. Das Keton wird aus Äthanol in farblosen Kristallen erhalten. Schmp. 167°.

Phenylhydrazon: Goldgelbe Nadeln, Schmp. 201°.

$C_{25}H_{18}N_4$ (374.4) Ber. N 14.96 Gef. N 15.10

Tetra-chinolyl-(2)-äthan (XV) und Tetra-chinolyl-(2)-äthylen (XVI)¹⁷⁾: 5 g *I* werden in 100 g 5-proz. Schwefelsäure gelöst und unter Erwärmen tropfenweise mit einer 10-proz. wäßrigen Chromsäurelösung versetzt, bis kein weiterer Niederschlag mehr entsteht. Es wird heiß abgesaugt, mit heißer verd. Schwefelsäure gewaschen und aus Pyridin umkristallisiert. Man erhält so *XV* in farblosen Nadeln, Schmp. 267°.

$C_{38}H_{26}N_4$ (538.7) Ber. C 84.73 H 4.87 N 10.40 Gef. C 84.67 H 5.10 N 10.59

Die gleiche Reaktion in 2.5-proz. Schwefelsäure liefert *XVI* in farblosen Kristallen, Schmp. 284—285°.

$C_{38}H_{24}N_4$ (536.6) Ber. C 85.05 H 4.51 N 10.44 Gef. C 84.97 H 4.79 N 10.35

Reduktion des Tetra-chinolyl-(2)-äthylens¹⁷⁾: a) 0.1 g *XVI* werden in 5 ccm verd. Salzsäure gelöst und in kleinen Portionen mit Zinkstaub versetzt. Man erwärmt, bis das Zink gelöst ist. Der Niederschlag wird abgesaugt, in Pyridin gelöst und mit Wasser versetzt. Es kristallisiert *XV* aus.

$C_{38}H_{26}N_4$ (538.7) Ber. C 84.73 H 4.87 N 10.40 Gef. C 84.67 H 5.15 N 10.44

b) In eine heiße Lösung von *XVI* in Eisessig wird in kleinen Mengen Zinkstaub eingebracht. Nach Lösung des Zinks wird verd. Natronlauge zugegeben. Der ausfallende Nieder-

schlag wird in Äthanol aufgenommen. Mit überschüss. Pikrinsäure fällt das gelbe Dipikrat von *I*²⁾, das durch Lösen in heißem Wasser, Alkalischemachen und Ausäthern in die freie Base übergeführt wird.

*Monobrom-di-chinolyl-(2)-methan*¹⁷⁾: 4 g *I* werden in 70 g trockenem Chloroform gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit 2.4 g *Brom* in 30 g Chloroform versetzt. Nach Zusatz von Äther kristallisiert das *Monobrom-di-chinolyl-(2)-methan-hydrobromid* in rotvioioletten Kristallen. Durch Lösen in kaltem Pyridin und Zugabe von Wasser erhält man die freie Base in verfilzten Nadeln, Schmp. 114–115°.

$C_{19}H_{13}BrN_2$ (349.2) Ber. Br 22.88 N 8.02 Gef. Br 23.00 N 8.18

*Dibrom-di-chinolyl-(2)-methan*¹⁷⁾: Zu einer Lösung von 2 g *I* in Chloroform werden unter Erhitzen auf dem Wasserbad 1.2 g *Brom* in Chloroform gegeben. Es wird mit Äther überschichtet und mit Natronlauge durchgeschüttelt. Die äther. Lösung gibt nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers braune Kristalle, die aus Aceton umkristallisiert werden. Schmp. 111°.

$C_{19}H_{12}Br_2N_2$ (428.2) Ber. Br 37.33 N 6.54 Gef. Br 37.07 N 6.75

*Phenanthridinrot-jodid*⁶⁾: Zu 1.5 g *IV* in 100 ccm Pyridin werden unter Sieden am Rückflußkühler langsam 3 ccm *Methylenjodid* gegeben. Die Lösung färbt sich tief rot, und es fällt ein gelbes Nebenprodukt aus Methylenjodid und Pyridin aus⁶⁾. Der Niederschlag wird mit frischem Pyridin extrahiert. Aus den vereinigten Pyridinextrakten fällt der Farbstoff beim Einengen in roten, grünlänzenden Kristallen aus, die aus Pyridin umkristallisiert werden. Schmp. über 340°, Ausb. 30% d. Th.

$C_{28}H_{19}N_2J$ (510.4) Ber. C 65.89 H 3.75 N 5.47 Gef. C 66.03 H 3.96 N 5.70

*Mesobrom-chinolinrot-chlorid*¹⁸⁾: Man löst *Chinolinrot-chlorid* (entspr. XII) in möglichst wenig Äthanol, überschichtet die Lösung mit Bromdampf und schüttelt um. Die anfangs rote, stark fluoreszierende Lösung färbt sich dabei unter Löschung der Fluoreszenz violett. Wiederholt man diese Behandlung mehrmals, so scheiden sich bald rotviolette Kristalle ab, die abgesaugt, mit wenig kaltem Äthanol und dann gut mit Äther gewaschen werden. Schmp. über 360°.