

3. Die Frage, in welcher Weise die Phasenlehre in der Stereochemie Verwertung finden kann, ist auch entschieden, wenn auch in nicht verständlicher Weise.

Schließlich sage ich meinem Assistenten, Dr. Sobecki für seine bereitwillige Hilfe besten Dank.

88. Adolf Kaufmann und Paul Strübin: Zur Konstitution der Pseudoammoniumbasen.

(Eingegangen am 20. Februar 1911.)

Durch kaustische Alkalien oder feuchtes Silberoxyd werden aus den Halogenalkylaten des Chinolins oder ähnlicher Cyclaminbasen Verbindungen abgeschieden, die A. Hantzsch und M. Kalb¹⁾ unter der Bezeichnung »Pseudo-ammoniumbasen« zusammengefaßt haben und über deren Natur wir eine ganze Menge von Angaben verschiedener Forscher besitzen, so vor allem von Claus, La Coste, Decker, Roser, Hantzsch, Gadamer und Reissert. Die Ansichten über die Konstitution dieser Körper scheinen aber öfters aus einander zu gehen und haben auch den Gegenstand wiederholter Diskussion gebildet.

Diese Differenzen existieren aber, wie wir glauben, nur scheinbar. Die Resultate spezieller Studien über die Chinolin-Farbstoffe, über die wir weiter unten berichten werden, veranlassen uns, auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

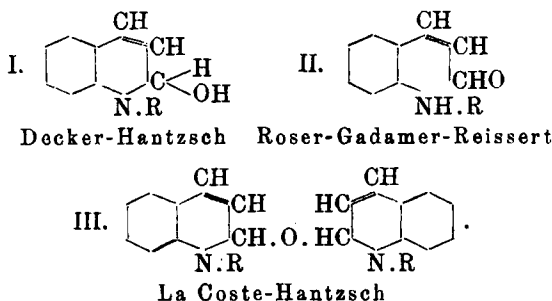
Nachdem schon Claus verschiedentlich darauf hingewiesen hatte, daß Oxydationsvorgänge in den Veränderungen der Chinolin-ammoniumbasen eine hervorragende Rolle spielen, konstatierte Decker²⁾ deren leichte Oxydation zu α -Chinolonen durch alkalische Ferricyanidlösung oder auch schon durch überschüssiges Alkali, in welchem letzterem Falle jedoch neben dem Oxydationsprodukt ein Reduktionsprodukt, nämlich Tetrahydro-chinolin³⁾ nachzuweisen war.

Die Oxydierbarkeit der Chinolin-alkyliumbasen zu Alkyl- α -chinolonen erklärte Decker unter Annahme einer vorhergehenden intramolekularen Umlagerung der primär entstehenden Ammoniumbase in eine isomere Carbinolbase I., und es gelang ihm sogar in

¹⁾ B. 32, 3109 [1899]. ²⁾ J. pr. [2] 45, 161 [1892].

³⁾ B. 36, 2568 [1903].

einzelnen wenigen Fällen, Verbindungen dieser Zusammensetzung analysenrein zu isolieren:



Diese zeichnen sich nun durch die Leichtigkeit aus, mit welcher sie mit Alkoholen sog. »Alkoholate« zu geben vermögen, und dies, zusammen mit dem schon erwähnten Zerfall dieser Körper in ein Oxydations- und ein Reduktionsprodukt, veranlaßte Roser¹⁾, der Oxydihydrobase I. Deckers die Konstitution einer Aldehydbase II. mit geöffnetem Pyridinring zuzuschreiben. Auf eine Publikation von A. Pictet und E. Patry²⁾ hin hat zwar Roser seinen früheren Standpunkt aufgegeben, aber J. Gadamer³⁾ hat ihn kürzlich unter Anführung interessanter Beweismittel von neuem eingenommen. Ebenso hat A. Reissert⁴⁾ unter durchaus ähnlichen Reaktionsbedingungen eine Öffnung des Pyridinringes im Chinolinmolekül wahrgenommen und Zinaldehyd-Derivate erhalten. Der Ansicht Deckers haben sich A. Hantzsch und M. Kalb⁵⁾ in ihrer berühmten Arbeit über »Pseudoammoniumbasen« im allgemeinen angeschlossen, dabei aber zugleich die Meinung vertreten, daß in der Chinolinreihe statt der einfachen »Pseudobasen« I. aus unerklärlichen Gründen stets deren Anhydride III. gebildet werden. Mehrere andere Forscher, vor allem La Coste⁶⁾, hatten die Entstehung solcher Oxyde schon früher festgestellt.

In dem Widerstreit dieser Theorien ist bis heute keine Einigung erzielt worden.

Durch unsere unten näher beschriebenen Versuche glauben wir nun nachweisen zu können, daß das aus der primären Ammonium-

¹⁾ A. 272, 221 [1892]; 282, 363 [1894].

²⁾ B. 35, 2534 [1902]. ³⁾ Ar. 243, 12 [1905]; 246, 89 [1908].

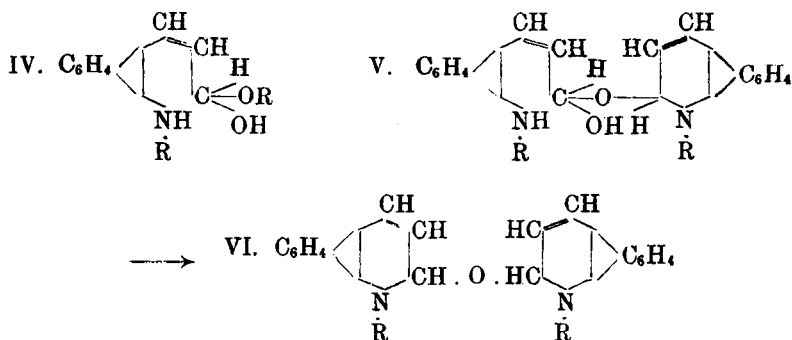
⁴⁾ B. 38, 3415 [1905]. ⁵⁾ B. 32, 3117 [1899].

⁶⁾ B. 15, 186 [1882]; siehe auch unten.

base entstehende Carbinol I. sich allmählich in das isomere Aldehydamin II. umlagert. Dieses ist eine äußerst reaktionsfähige Substanz und die Ursache der Bildung der verschiedenartigsten Verbindungen, die zum Teil bis heute unbekannt, zum Teil nicht richtig gedeutet worden sind. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen lassen sich kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen:

I. Die Aldehydgruppe läßt sich durch die spezifische Farb-Reaktion der Aldehyde mit Diazobenzolsulfonsäure diagnostizieren. Die gebräuchlichsten »Carbonyl-Reagenzien« Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Anilin geben die entsprechenden Derivate.

II. Das Aldehydamin II. verbindet sich mit Alkoholen zu unbeständigen Additionsprodukten IV., die unter Wasserabspaltung und

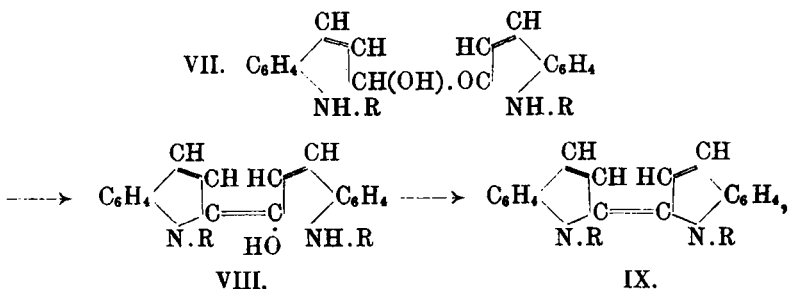


Ringschließung in die sog. Alkoholate übergehen. So addiert sich auch die Oxydihydrobase II. als sekundärer Alkohol an den Aldehyd und geht über die Verbindung V. in das bis jetzt als »Anhydrid« oder »Chinolinalkyloxyd« bezeichnete Dihydrochinolyl-chinol-anol VI. über.

III. Der Zerfall des Aldehyds unter der Einwirkung von Alkali in ein Oxydationsprodukt (Säure) und ein Reduktionsprodukt (Alkohol) die unter Wasserabspaltung in Chinolon und Dihydrochinolin übergehen, ist längst bekannt.

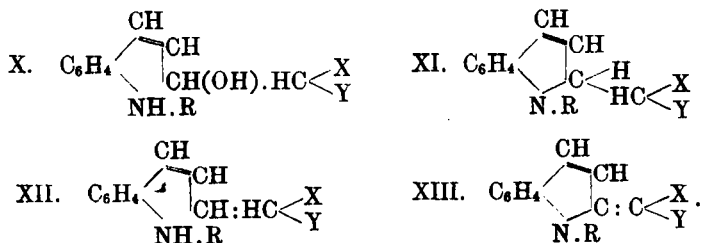
IV. Es scheinen ferner zwei Moleküle des Aldehyds eine »Benzoin-Kondensation« eingehen zu können. Es entstehen so Farbbasen, die höchst wahrscheinlich mit denjenigen der Apocyanine identisch sind, und die von sämtlichen Forschern auf diesem Gebiete, aber meist als dunkelrote Harze beobachtet und beschrieben worden sind.

Ihre Bildung läßt sich unter Annahme folgender intermediärer Produkte erklären:



wobei wir das Zwischenprodukt VIII. sogleich in seiner Enolform schreiben. Wie der unter III. angeführte Zerfall, ist auch diese Kondensation sonst eine typische Eigenschaft rein aromatischer Aldehyde.

V. Eine weitere, höchst wichtige Eigenschaft der Aldehydbase besteht darin, daß sie sich mit Verbindungen, die eine reaktionsfähige Methylen- resp. Methylgruppe enthalten, unter Wasseraustritt zu vereinigen vermag. Wie leicht ersichtlich, ist dabei die Kondensation in zwei verschiedenen Richtungen denkbar, und es können aus den aldolartigen Zwischenprodukten X., Dihydrochinolin-Derivate XI. neben ungesättigten Körpern mit offener Kohlenstoffkette XII. (Farbstoffe) entstehen.

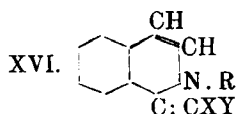
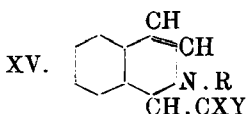
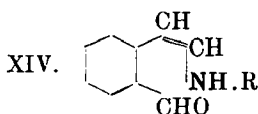


Beide Typen geben bei der Oxydation — oft schon beim Liegen an der Luft oder durch Autoxydation in Lösung — in Verbindungen mit ausgesprochenem Farbcharakter (XIII.) über. In die Reihe dieser Farbstoffe sind einzureihen die längst bekannten Cyanine, dann die Apocyanine. Ebenso gehört ein Teil der Isocyanine, nämlich diejenigen vom Typus des Äthylrots, die sich aus Gemischen von Chinolin und Chinaldiniumbasen bilden, in diese Körperklasse. Dagegen dürfte den Isocyaninen aus Chinaldiniumbasen allein

die Struktur von Verbindungen der Formel XII mit offener Kohlenstoffkette zukommen.

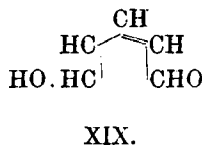
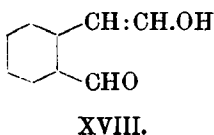
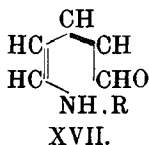
Diese Resultate in der Chinolinreihe zwangen uns, die Verhältnisse in der Isochinolin- und Pyridin-Reihe zu untersuchen. Wie zu erwarten, hat sich dabei die weitgehendste Analogie ergeben.

So lagert sich in der Isochinolin-Reihe die aus der Ammoniumbase primär entstehende Pseudobase in den isomeren Aldehyd XIV



um, der im allgemeinen die unter I.—V. angeführten Eigenschaften eines Aldehydamins besitzt. Bei der Kondensation mit sauren Methylen- resp. Methylverbindungen entstehen Dihydro-isochinoline (XV), die durch ihre nahen Beziehungen zu bekannten Alkaloiden von größter Wichtigkeit sind. Zu den Farbstoffen der Formel XVI gehören das Berberin (nach der Formel von Perkin) und wahrscheinlich auch das Chinolinrot.

Ebenso entstehen aus den Pseudobasen der Pyridin-Reihe unter Sprengung des Ringes Aldehyde mit offener Kette XVII. Auch diese sind zu den angedeuteten Reaktionen befähigt. Isochinolin und Pyridin unterscheiden sich dadurch charakteristisch von dem Chinolin, daß die daraus entstehenden Aldehyde vielfach Alkylamin verlieren und in stickstofffreie Alkohole (resp. deren isomere Aldehyde) der Formel XVIII resp. XIX überzugehen vermögen.



Derivate des letzteren Körpers sind die von Zincke¹⁾ und W. Koenigs²⁾ dargestellten Pyridinfarbstoffe.

Experimentelles.

A. Hantzsch und M. Kalb haben nachgewiesen, daß aus den Ammoniumsalzen cyclischer Basen durch Alkalien vorerst echte quartäre Ammoniumhydroxyde gebildet werden, deren ephemere Existenz in Lösung sie durch Leitfähigkeitsbestimmungen festgestellt haben. Das allmähliche Verschwinden der Leitfähigkeit solcher Ammoniumhydratlösungen deutet darauf hin, daß

¹⁾ A. 330, 361 [1903]; 333, 296 [1904].

²⁾ J. pr. [2] 69, 165 [1904]; 70, 19 [1904].

diese primär gebildeten Basen offenbar sehr wenig beständig sind und leicht einer weiteren Reaktion anheimfallen. Die Tatsache, daß die dabei entstehenden, oft in krystallinischem Zustande isolierbaren Substanzen sich durch Mineralsäuren wiederum zu den ursprünglichen quartären Ammoniumsalzen »neutralisieren« lassen, macht es wahrscheinlich, daß dieselben ihre Entstehung bloß einem Isomerisationsvorgange verdanken und primäre echte Ammoniumbase und sekundäre »Pseudo-ammoniumbase« nur in ihrer Konstitution, nicht aber in ihrer Zusammensetzung, von einander abweichen. Durch Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen sollte sich letztere sicher ermitteln lassen. Anhaltspunkte über die ihnen zukommende Struktur gehen die Beobachtungen Deckers von der Oxydierbarkeit derselben zu den wohl bekannten Cyclaminonen (α -Chinolon, γ -Acridon). Die Erklärung dieses Vorganges läßt aber für die »Pseudo-ammoniumbase« sowohl die Formel der Oxydihydrobase I (Decker-Hantzsch), als diejenige des Aldehydamins II (Roser-Gadamer-Reissert) zu. Die Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Formel kann nur ein eingehendes Studium der »Pseudobase« selbst ergeben. Wegen ihrer außerordentlichen Reaktionsfähigkeit, von welcher bis heute stets nur die Oxydierbarkeit angeführt worden ist, können dieselben allerdings nur in ganz seltenen Fällen isoliert und als solche zur Untersuchung gebracht werden. Nun dürfte die Aufgabe aber auch zufriedenstellend gelöst sein, wenn es gelingen sollte, aus der Pseudobase leicht zugängliche Derivate darzustellen, die als charakteristisch für die eine oder andere Körperklasse (Carbinole oder Aldehyde) bekannt sind. Diesem Gedankengange folgend sind unsere Versuche angestellt worden.

Versetzt man eine verdünnte, wäßrige Lösung von Chinolinjodmethylen mit überschüssigem Natron, so erscheint bald eine milchige Trübung, und nach einiger Zeit scheiden sich, besonders in der Kälte, feine weiße Nadelchen des bereits von La Coste, dann von Hantzsch und Kalb¹⁾ beobachteten Methyl-chinolinoxyds ab. Die Bildung desselben ist in der Einleitung durch Anlagerung der Oxydihydrobase an den in »statu nascendi« befindlichen *o*-Methylaminozimtaldehyd und Ringschließung unter Wasserverlust erklärt worden. Der Aldehyd selbst konnte ebenso wenig wie die Carbinolbase isoliert, wohl aber in der wäßrigen Lösung nachgewiesen werden. Gießt man nämlich einige Tropfen derselben in eine schwach alkalische Diazobenzolsulfonsäure-Lösung, fügt ein Körnchen Natriumamalgam zu und läßt ruhig stehen, so erscheint nach kurzer Zeit die für die Aldehydgruppe charakteristische rotviolette Färbung. Dieselbe unterscheidet sich in der Nuance kaum von derjenigen, die mit Bittermandelöl erhalten wird, wenn sie auch weniger rasch erscheint, dafür aber um so dauerhafter wird. Dieselbe »Farbenreaktion« zeigen die »Pseudo-ammoniumbasen« die aus den Halogenalkylaten des Isochino-

¹⁾ B. 32, 3119 [1899].

lins, Acridins und Pyridins mit Kali abgeschieden werden. Beim Isochinolin taucht sie beinahe momentan, weniger rasch beim Pyridin auf und ist beim letzterem in ihrer Intensität auch nicht so ausgeprägt, wie beim Acridin und Isochinolin, bei welchen sie besonders stark hervortritt. Auch Kotarnin gibt die Reaktion.

An eine Isolierung der Pseudobasen der einfachen Chinolin-, Isochinolin- und Pyridin-Abkömmlinge in Substanz war bei deren eminenter Veränderlichkeit vorerst nicht zu denken. Die früheren Untersuchungen hatten als Regel herausgestellt, daß die quartären Salze der am stärksten mit negativen Gruppen substituierten Cyclaminbasen die beständigsten Pseudobasen zu geben vermögen, und deshalb sahen wir uns auch gezwungen, auf einen Körper zurückzugreifen, der von A. Pfeiffer¹⁾ unter Leitung von H. Decker bereits, wenn zur Hauptsache auch in anderer Richtung, untersucht worden ist.

6.8-Dinitro-chinolin — durch Nitrierung²⁾ von 6- oder 8-Nitrochinolin hergestellt — wurde mit der berechneten Menge Dimethylsulfat kurze Zeit auf 140—150° erhitzt, die gelbbraune Schmelze mit Wasser aufgenommen und durch überschüssiges Kochsalz das Chlormethylat ausgefällt. Es krystallisiert aus Alkohol in bräunlich gelben Kryställchen und schmilzt bei 203° unter Zersetzung.

0.2034 g Sbst.: 0.3304 g CO₂, 0.0513 g H₂O.

C₁₀H₈N₂O₄Cl. Ber. C 44.60, H 3.00.

Gef. » 44.30, » 2.80.

Kaustische Alkalien, Ammoniak, Soda fallen in der Kälte aus der wäßrigen Lösung dieses Salzes einen hellgelben Niederschlag. Unter dem Mikroskop zeigt derselbe ein einheitliches Aussehen, besitzt aber nie einen scharfen Schmelzpunkt. Der Körper löst sich in Äther, Benzol und Chloroform, wenn er im Entstehungszustande sofort aus der wäßrigen Lösung ausgeschüttelt wird. Auch beim Erhitzen in Chloroform löst er sich und beim Verdunsten desselben erhält man gelbe Täfelchen die bei 114° schmelzen.

Sehr leicht wird die Base beim Aufkochen in den verschiedenen Alkoholen aufgenommen, und beim Erkalten dieser Lösungen erscheinen die »Alkoholate« in wohl ausgebildeten Krystallen. Der Methyläther schmilzt bei 110°, die hellgelben Nadeln des Äthyläthers sintern bei ca. 124° zusammen.

Nach Decker²⁾ läßt sich das Dimethylsulfat-Additionsprodukt des 6.8-Dinitrochinolins in bekannter Weise mit Ferricyankalium zu dem entsprechenden Chinolon vom Schmp. 185° oxydieren. Wir haben diesen Körper nicht erhalten können, dagegen haben wir die Bildung

¹⁾ S. Pfeiffer, Thèse, Genève 1906, 67—71.

²⁾ A. Kaufmann und H. Decker, B. 39, 3648 [1906]; A. Kaufmann und H. Hüsey, B. 41, 1735 [1908].

³⁾ B. 38, 1152 [1905].

einer anderen Verbindung von ungefähr demselben Schmelzpunkt beobachtet.

Sehr bedeutsam ist nämlich das Verhalten der »Pseudobase« in Äther, Benzol, Toluollösung. In statu nascendi darin aufgenommen, scheidet sie sich beinahe momentan wieder in hellgelben Flocken aus. Erwärmt man ferner den aus der wäßrigen Salzlösung erhaltenen, unkrystallinischen und getrockneten Niederschlag der Base, aufgeschwemmt in Benzol, so scheint auch hier anfänglich Lösung einzutreten, aber ebenso leicht ist auch zu konstatieren, daß sich gleichzeitig ein bräunlich gelbes Pulver abscheidet und sehr geringe Mengen einer schmierigen Substanz den Boden des Kölbchens überziehen. Nach einiger Zeit ist der ungelöste Teil durchaus einheitlich und kann leicht durch Dekantation von Verunreinigungen befreit werden. Der so auf die eine oder die andere Weise aus Benzol abgeschiedene Körper besitzt nun aber einen viel höheren Schmelzpunkt als die ursprünglich in Lösung gebrachte Base. Er sintert, nachdem er vorher dunkelbraun geworden, bei ca. 199° zusammen. Mit Alkoholen bildet die Verbindung beim Erhitzen die bereits erwähnten Alkoholate zurück. Es ist deshalb ausgeschlossen, daß ein Oxydationsprodukt — 6.8-Dinitro-methylchinolon — vorliegt. Die Resultate der Analyse ergaben ferner unzweifelhaft, daß diesem neuen Derivat weder die Struktur der Oxydihydrobase, noch die des isomeren Zimtaldehyds zukommen kann, sondern daß es vielmehr die Zusammensetzung eines Oxyds nach Formel VI hat.

0.1527 g Sbst.: 0.2790 g CO₂, 0.0503 g H₂O. — 0.1753 g Sbst.: 0.3209 g CO₂, 0.0556 g H₂O. — 0.0980 g Sbst.: 0.1793 g CO₂, 0.0323 g H₂O. — 0.1575 g Sbst.: 24 ccm N (20°, 740 mm).

C₂₀H₁₆N₆O₉. Ber. C 49.60, H 3.30, N 17.30.
Gef. » 49.80, 49.90, 49.80, » 3.60, 3.60, 3.60, » 17.00,

während sich für die einfache Oxydihydrobase oder den Aldehyd berechnen würde.

C₁₀H₈N₃O₅. Ber. C 47.8, H. 3.6, N 16.7.

Körper von analoger Konstitution sind in der Literatur mehrfach beschrieben, doch stellen sie nach H. Decker¹⁾ nur die mehr oder weniger reinen Oxydationsprodukte der Pseudobasen dar. Wir erinnern nur an das Chinolinmethyloxyd von La Coste²⁾, A. Hantzsch und M. Kalb³⁾, Ostermeier⁴⁾; an das Chinaldinmethyloxyd von Döbner und Miller⁵⁾ und das Papaverinoxid von Goldschmidt⁶⁾

¹⁾ B. 36, 1208 [1903]. ²⁾ B. 15, 189 [1882]. ³⁾ B. 37, 3118 [1899].

⁴⁾ B. 18, 594 [1885]. ⁵⁾ A. 242. 303 [1887]. ⁶⁾ M. 9, 332 [1888].

und Stransky¹⁾. Ja schon die von A. Claus und H. Decker²⁾ ursprünglich für die Base aus *ana*-Nitro- β -brom-chinolin-jodmethylat angegebenen Analysenzahlen stimmen vorzüglich auf die Anhydridformel. Allerdings sind auch diese später von H. Decker³⁾ korrigiert worden.

$C_{20}H_{16}N_4Br_2O_5$. Ber. C 43.5, H 2.9.
Gef. » 43.2, 43.3, 43.7, » 3.2, 3.7, 3.0.

Dagegen ergibt

$C_{10}H_8N_2BrO_3$. Ber. C 42.2, H 3.2.

Sucht man das Dinitro-methylchinolinoxyd durch Krystallisation aus Äthylalkohol zu reinigen, so erhält man beim Erkalten die wohlausgebildeten Nadeln des Äthyläthers. Dies Verhalten steht durchaus in Übereinstimmung mit den Eigenschaften der übrigen Alkoholate. Interessant ist auch das Verhalten des Oxyds gegen Mineralsäuren, mit welchem es die ursprünglichen quartären Ammoniumsalze zurückbildet.

War nun die Annahme, daß das Anhydrid durch Anlagerung eines Moleküls der Carbinolbase an die in statu nascendi begriffene Aldehydbase unter Wasserabspaltung nach Art der »Alkoholate« sich bilde, berechtigt, so war zu erwarten, daß derselbe Aldehyd unter denselben Bedingungen auch mit typischen Carbonyl-Reagenzien in Verbindung zu bringen sei. Diese Annahme hat sich in vollem Umfange bestätigt.

Erhitzt man 6.8-Dinitromethyl-chinolanol vom Schmp. 114° in Benzol bei Gegenwart von Phenylhydrazin, so tritt bald die gesamte Menge der Base in Lösung, und aus der braunen Flüssigkeit krystallisieren beim Erkalten gelbbraune Nadelchen, die bei 141° schmelzen und das gesuchte Phenylhydrazon der Aldehydbase repräsentieren.

0.2109 g. Sbst.: 0.4405 g CO_2 , 0.0852 g H_2O . — 0.1343 g Sbst : 94.2 ccm N (15°, 721 mm).

$C_{16}H_{15}N_3O_4$. Ber. C 56.3, H 4.4, N 20.5.
Gef. » 56.9, » 4.5, » 20.0.

In derselben Weise läßt sich mit der berechneten Menge Anilin in Benzolösung ein Anil, das in prächtigen, gelben Nadelchen krystallisiert und bei 186° schmilzt, darstellen.

0.1603 g Sbst.: 0.3507 g CO_2 , 0.0594 g H_2O .

$C_{16}H_{14}N_4O_4$. Ber. C 58.9, H 4.3.
Gef. » 58.6, » 4.1.

Das Anil scheidet, mit alkoholischer Salzsäure erhitzt, das oben beschriebene Chlormethylat des 6.8-Dinitro-chinolins aus. Auch in

¹⁾ M. 9, 751 [1888]. ²⁾ J. pr. [2] 89, 307 [1889].

³⁾ J. pr. [2] 45, 179 [1892].

Alkohol allein ist es wenig beständig. Es geht nur allmählich in Lösung und scheint sich beim längeren Erwärmen in Anilin und Chinolanol-äthyläther zu spalten. Schließlich wurde gefunden, daß sich Phenylhydrazon und Anil nicht nur aus der bekannten »Pseudobase«, sondern auch aus dem oben beschriebenen Dihydrochinolylchinolanol in analoger Weise darstellen lassen. Ob der krystallisierten Pseudobase vom Schmp. 114° die Konstitution des Carbinols oder des Aldehyds zukommt, oder ob letztere sich erst beim Erhitzen aus der Oxydihydrobase bildet, ist durch diese Versuche nicht entschieden worden. Da die Anhydridbildung durch Kondensation zweier Aldehydmoleküle weniger erklärlich wird, möchten wir jedoch in der »Pseudobase« vorläufig die Deckersche Oxydihydrobase sehen.

Nach diesen Resultaten suchten wir die »Pseudobase« aus dem einfachen Chinolin-äthyljodid mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin usw. in Reaktion zu bringen. Die Kondensation gelingt auch, wenn aus der wäßrigen resp. alkoholischen Lösung des Jodalkylats die Base erst dann abgeschieden wird, nachdem vorerst mit der entsprechenden Menge des in Reaktion zu bringenden Körpers versetzt worden ist.

Aus den wäßrigen kalten Lösungen des Chinolinjodäthylates und Phenylhydrazin krystallisieren so bei Kalizusatz gelbliche Nadeln von scharfem Geruch, die aber sehr empfindlich sind und durch Umkrystallisieren nicht gereinigt werden konnten. Beim Erhitzen in Alkohol oder Eisessiglösung gehen sie in einen bläulichroten Farbstoff (Apo-cyanin?) über.

Die Reaktion mit Hydroxylamin hatte insofern nicht den gewünschten Erfolg, als beim kurzen Erhitzen gleicher Moleküle Chinolinäthyljodid, Hydroxylaminchlorhydrat und zwei Molekülen Kali nicht das erwartete Zimtaldoxim-Derivat isoliert werden konnte. Man erhält vielmehr nach Versuchen von Hrn. cand. chem. H. Brunner neben einem roten Farbstoff einen in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen Körper in derben, beinahe farblosen Nadelchen, die bei 214° unter Zersetzung schmelzen. Die Analysen der in ihrer Konstitution noch unerforschten Verbindung deuten auf ein Kondensationsprodukt zweier Chinolinkerne mit einem Hydroxylaminmolekül hin.

0.1876 g Sbst.: 0.5234 g CO_2 , 0.1238 g H_2O . — 0.2261 g Sbst.: 24 ccm N (23.5° , 785 mm). — 0.1949 g Sbst.: 21.6 ccm N (18.5° , 740 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}$. Ber. C 76.0, H 7.3, N 12.1.

Gef. » 76.1, » 7.4, » 11.9, 12.4.

Über die Kondensationen der »Pseudobasen« mit reaktionsfähigen Methylen- und Methylverbindungen, die in allen bis jetzt untersuchten

Fällen zu leicht isolierbaren Derivaten führten, werden wir in Kürze ausführlich berichten. Hrn. Julius De Mont sind wir für seine wertvolle Unterstützung bei dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Genf, Januar 1911, Universitätslaboratorium.

89. Adolf Kaufmann und Paul Strübin: Über Chinolin-Farbstoffe. (I. Mitteilung: Die Apocyanine.)

(Eingegangen am 25. Februar 1911.)

Von den bekannteren Chinolin-Farbstoffen ist die Konstitution des Flavanilins von seinem Entdecker O. Fischer¹⁾ festgestellt worden; das Chinolingelb hat von A. Eibner und O. Lange²⁾ eine einspruchsfreie Strukturformel erhalten. Für die am längsten bekannten und vielfach studierten Cyanine und Isocyanine besitzen wir von A. Miethe und G. Book³⁾ seit ungefähr 7 Jahren ein Strukturbild. Über das Chinolinrot liegen erst spärliche Untersuchungen vor.

Die Cyanin- resp. Isocyaninformel von A. Miethe und G. Book ist zuerst von anonymen Seite⁴⁾, später von W. Koenigs⁵⁾ und vor kurzem von E. Vongerichten und C. Höfchen⁶⁾ einer Kritik unterzogen worden, welche übrigens dieselbe nicht umzustossen vermochte.

In der Tat trägt die Miethe-Booksche Interpretation sowohl dem Farbcharakter, wie den übrigen Eigenschaften der Farbstoffe im allgemeinen genügend Rechnung und könnte auch die letzthin von Vongerichten und Höfchen konstatierte Oxydation des Äthylrots zu N-Äthyl-2-chinolon notdürftig erklären. Dagegen sind von den genannten Autoren zur Erklärung des Aufbaues des Cyaninmoleküls aus den Ausgangsmaterialien Reaktionen und Zwischenprodukte angenommen worden, für deren wirklichen Verlauf und Existenz keine Beweise erbracht worden sind, so z. B. die Umlagerung des α -Chinolons in ein γ -Chinolon und die Kondensation dieser letzteren Verbindung mit einem 3.4-Dihydrochinaldin zum Farbstoffmolekül.

In den Angaben über die Darstellung der Farbstoffe stimmen sämtliche bisherigen Forscher überein. Nachdem schon Spalteholz⁷⁾ ebenso wie Hoogewerff und van Dorp⁸⁾ gefunden hatten, daß die

¹⁾ B. 15, 1500 [1882]; 16, 73 [1883]; 19, 1038 [1886].

²⁾ A. 315, 303–356.

³⁾ B. 37, 2008, 2821 [1904]; 38, 3804 [1905].

⁴⁾ C. 1905, I, 1564.

⁵⁾ J. pr. [2] 73, 100 [1906].

⁶⁾ B. 41, 3054 [1908].

⁷⁾ B. 16, 1847 [1883].

⁸⁾ R. 2, 37; 3, 337.