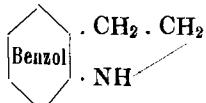


**249. Eug. Bamberger und E. A. Zumbro: Ueber Dihydro-methylketol. Ein Beitrag zur Kenntniss alicyclischer Homologie.**

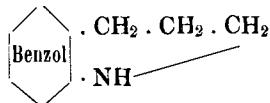
[Mitgetheilt aus dem chem. Laboratorium d. königl. Akademie d. Wissenschaft zu München von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 30. Mai.)

Nach früher geäusserten Ansichten ist Dihydroindol,

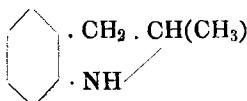


ebenso ein Benzolabkömmling mit alicyclischer Seitenkette wie Tetrahydrochinolin,



Beide Substanzen — wie ein Blick auf ihre Formeln zeigt — im Verhältniss »wahrer« Homologie stehen, obwohl die eine ein fünfgliedriges, die andere ein sechsgliedriges Ringsystem enthält. Ich habe diese Homologie von cyclischen Systemen verschiedener Spannweite, welche sich von denjenigen offener Ketten nur der Form, nicht dem Wesen nach unterscheidet, als »alicyclische Homologie« bezeichnet<sup>1)</sup>.

Der Nachweis derselben ist gerade am Beispiel des Dihydroindols (wegen der Unzugänglichkeit desselben) nicht zu erbringen. Es wurde daher statt seiner das homologe, in beliebiger Menge beschaffbare, Dihydromethylketol,



in Gemeinschaft mit den Herren Zumbro und Sternitzki<sup>2)</sup> zum Gegenstand eingehender Untersuchung gemacht, um nachzuweisen, dass diese Base in ihrem Chemismus sich von den Hydrochinolinen nicht wesentlich unterscheidet. Man wird aus dem Folgenden ersehen, dass unsere Aufgabe in völlig befriedigender Weise gelöst werden konnte.

Das Hydromethylketol ist dem vierfach hydrierten Chinolin (resp. Chinaldin) so überraschend ähnlich, wie es zwei benachbarte Glieder einer homologen Reihe nur sein können. Die Uebereinstimmung be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1897.

<sup>2)</sup> Siehe die folgende Mittheilung.

zieht sich sowohl auf den Richtungsverlauf der verschiedenartigsten Reactionen, als auch auf die äusseren Erscheinungen, unter welchen sich dieselben abspielen.

Jedem Kenner der Chemie hydrirter Chinolinbasen wird die angedeutete Uebereinstimmung auch ohne nachdrücklichen Hinweis zur Genüge auffallen.

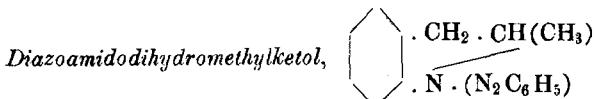
Als Ergebniss der im Folgenden beschriebenen Versuche lässt sich der Satz aufstellen, dass die Zahl der Ringglieder vollständig hydrirter Systeme — also die Grösse des Ringes — ohne wesentliche Bedeutung für den Chemismus<sup>1)</sup> des Moleküls ist — ein Resultat, welches im Hinblick darauf Beachtung verdient, dass die nicht-hydrirten Systeme von verschiedener Ringgrösse (wie z. B. Indol und Chinolin) bekanntlich Unterschiede tiefgreifender Art erkennen lassen. Durch den Process der Hydrirung werden eben Repräsentanten weit auseinander liegender Körperflassen in ein und dieselbe Kategorie eingereiht: Indol und Chinolin werden beide durch die Wasserstoffaufnahme zu alicyclisch alkylirten Anilinen.



schon von Jackson und Wenzing dargestellt, wurde nach der Vorschrift des ersteren durch Reduction von Methylketol mit Zinn und Salzsäure erhalten. Siedepunkt 223 — 227° (b = 716 mm). Ausbeute 92 pCt. des Ausgangsmaterials. Den bisherigen Angaben haben wir Folgendes hinzuzufügen:

Hydromethylketol gibt in saurer Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid oder Kaliumbichromat die für Hydrochinoline (und Alkylaniline) charakteristischen Färbungen: mit ersterem eine grünbraune (beim Erwärmen Flockenabscheidung); mit letzterem eine tief rothbraune, welche allmählich in Braungrün übergeht (in concentrirter Lösung Flockenbildung).

Benzochinon erzeugt in der alkoholisch-wässrigen Lösung des Dihydromethylketols eine blauviolette Färbung. Ganz ebenso verhält sich Tetrahydrochinolin. Die Reaction kann auch in alkoholischer, mit einem Tropfen Eisessig versetzter Lösung angestellt werden. Die Nüancen ändern sich beim Stehen allmählich.



entsteht unter analogen Bedingungen wie Diazoamidohydrochinolin und verhält sich wie dieses.

<sup>1)</sup> Das gilt natürlich zunächst nur für den hier behandelten Fall, obwohl ich nicht zweifle, dass der Satz allgemein gültig ist.

Eine aus 2 g Anilin bereitete und mit 12 g Natriumacetat versetzte Diazobenzollösung wird unter Kühlung und beständigem Umrühren in eine wässrige Suspension von 2.95 g Hydroketol einge tragen. Sehr bald beginnt die Abscheidung eines gelben, halbfesten, an der Glaswandung festhaftenden Oels, welches nach zweistündigem Stehen mit Aether aufgenommen und getrocknet wird. Die verdunstende Lösung hinterlässt einen krystallinischen Rückstand, der nach einmaliger Krystallisation aus Ligroin lange, harte, gelbliche, glasglänzende Prismen vom constanten Schmelzpunkt 51.5° darstellt.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}N_3$ .

Procente: N 17.76.

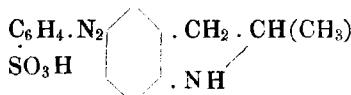
Gef.      »      » 17.83.

Die Substanz — leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroin, unlöslich in Wasser — zeigt die typischen Reactionen der Diazoamido verbindungen: die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Mineralsäuren himbeerrot in Folge der Umlagerung in den isomeren Azofarbstoff, wässrige Säuren bewirken beim Erwärmen theilweise Umlagerung, theilweise Zerfall in Stickstoff, Phenol und Di hydromethylketol, essigsäures  $\alpha$ -Naphtylamin färbt violet u. s. w.

Bezüglich der Krystallform theilte uns Herr Prof. Haushofer<sup>1)</sup> gütigst Folgendes mit:

Sehr kleine Prismen, an welchen nur der Prismenwinkel = 94° 7' annähernd gut zu messen war. Die Endflächen liegen wie ein monoklines Klinodoma und bilden den Winkel von annähernd 107°. Wahrscheinlich monoklin.

*Hydromethylketol-p-azobenzolsulfosäure,*



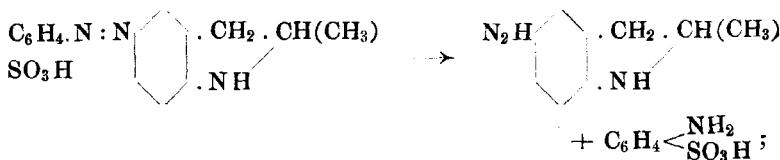
Das Verhalten des Hydroketols gegen Diazobenzolchlorid entspricht genau demjenigen der hydrirten Chinoline: bei Gegenwart von Mineralsäuren entstehen nicht Diazoamido-, sondern Amidoazoverbindungen. Der in der Ueberschrift bezeichnete Farbstoff wird auf folgende Weise erhalten:

Salzsäures Hydromethylketol, durch Fällung der ätherischen Lösung von 2 g Base mit Salsäuregas erhalten, wird mit der äquimolekularen Menge mit Wasser angeriebener Diazosulfanilsäure unter guter Kühlung und häufigem Umrühren allmählich zusammengebracht. In dem Maasse, wie sich die Sulfosäure löst, nimmt die Flüssigkeit eine tief himbeerrote Farbe an und nach einiger Zeit beginnt die

<sup>1)</sup> Bei Gegenwart von Mineralsäure erscheinen die Chinonfärbungen langsam und bisweilen mit anderer Nüance.

Ausscheidung anfangs harziger, nach einem Stehen aber hartkry-stallinischer Massen; die Farbstoffbildung ist von nicht unerheblicher Gasentwicklung begleitet. Bei einem Krystallisationsversuch stellte sich alsbald heraus, dass der abgeschiedene Farbstoff nicht einheitlich ist: ein Theil geht leicht — mit himbeerrother Farbe — in Lösung, ein anderer bleibt zurück. Der letztere wurde sorgfältig ausgewaschen, in Alkali gelöst, durch Salzsäure gefällt und auf diese Weise als dunkelbordeauxrothes Krystallpulver erhalten. Die Lösung des zweiten Farbstoffs schied — im Vacuum über Schwefelsäure eingengt — glänzende blättrige Häute von grünem metallischem Oberflächenschimmer ab.

Beide Substanzen können mit Mineralsäuren, ohne Stickstoff zu entwickeln, gekocht werden, beide werden durch salzaures Zinnchlorür in Sulfanilsäure und das unten beschriebene *p*-Amidodihydro-methylketol zerlegt:



beide besitzen also wohl die gleiche Structurformel. In welcher Beziehung dieselben zu einander stehen — ob im Verhältniss geometrischer oder physikalischer Isomerie — dürfte bei den mangelhaften, die Reinheit nicht hinreichend garantirenden physikalischen Eigenschaften schwer festzustellen sein.

Sie entstehen stets nebeneinander in einem nach den Darstellungsbedingungen wechselnden Mengenverhältniss. Durch eine Reihe von Versuchen, bei welchen Concentration, Acidität und Temperatur der Lösung verschiedentlich variiert wurde, erkannte man als günstigste Bedingung für die Erzeugung des violetten (schwerlöslichen) Farbstoffs: Anwendung der freien Base und concentrirte Lösung; für die Erzeugung des grünen (leichtlöslichen): geringer Ueberschuss von Mineralsäure und starke Verdünnung.

### Violetter Farbstoff.

1.35 Theile Diazosulfanilsäure werden mit 7 Theilen Wasser gut verröhrt und unter Kühlung und stetigem Agitiren mit einem Theil Hydroketol versetzt. Nach etwa 2 Stunden hat sich eine halbfeste, theerige Masse abgesetzt, welche allmählich dicker wird, sich zusammenballt und beim Reiben krystallinisch erstarrt. Sie besteht vorwiegend aus violettem Farbstoff; nebenbei scheiden sich geringe Mengen des grünen ab, welche jedoch beim Umrühren leicht in Lösung gehen. Die Reaction ist von geringer Gasentwicklung begleitet.

Das Reactionsproduct wird filtrirt, zur Entfernung der letzten Spuren der isomeren Säure gut mit warmem Wasser ausgewaschen; dann zur Entfernung unveränderter Diazosulfanilsäure mit wenig Wasser ausgekocht und schliesslich aus heissem Alkohol umkristallisiert.

Man erhält die Farbsäure auf diese Weise in kurzen, dunkel-violetten, bei 260° noch nicht schmelzenden Nadeln. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem und in Alkohol (orangeroth), unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin.

Alkalien nehmen sie leicht auf; das Natriumsalz scheidet sich auf Zusatz von Kochsalz in krystallinischen, hellorangegelben Flocken ab, aus deren wässriger Lösung Mineralsäuren den Farbstoff als krystallinisches, nach dem Trocknen bordeauxrothes Pulver fällen. Concentrirtte Schwefelsäure löst mit dunkelkirsrother Farbe. Wolle und Seide werden in saurem Bade hellroth gefärbt.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}N_3SO_3$ .

Procente: C 56.78, H 4.74, N 13.25.

Gef.     »     » 56.64,     » 4.96,     » 12.88, 13.34.

#### Grüner Farbstoff.

1.37 Th. Diazosulfanilsäure werden mit 25 Th. Wasser fein zerrieben und mit 1 Th. Hydroketol, gelöst in etwas mehr als 1 Theil Salzsäure (40 pCt.) und 5 Th. Wasser, unter Kühlung und fortgesetztem Röhren allmählich versetzt. Nach 12ständigem Stehen wird von geringen Mengen der schwerlöslichen, violetten Farbsäure abfiltrirt, die freie Säure mit Natriumacetat abgestumpft und durch Chlornatrium die leichtlösliche Farbsäure ausgesalzen. Gleichzeitig mitgefälltes Hydroketol wird entfernt, indem man mit Alkali aufnimmt und die alkalische Lösung mit Aether ausschüttelt. Man macht nun wieder sauer und fällt abermals mit Kochsalz. Die Farbsäure scheidet sich als theerige Masse ab, wird aber — abfiltrirt und auf Thon gestrichen — krystallinisch und zeigt in diesem Zustand grünen metallischen Reflex. Sie besitzt einen rothen Strich. Beim Kochen mit Alkohol wird sie braunroth, nimmt aber beim Stehen an der Luft wieder ihre grüne Farbe an.

Das so dargestellte Präparat enthält etwas Kochsalz und ist von demselben nur schwer zu befreien. Für Analysenzwecke benutzten wir daher die als Nebenproduct bei der Herstellung des violetten Farbstoffs erhaltene Säure, welche sich beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung als dünner Ueberzug auf der Oberfläche und an den Gefäßwandungen abschied.

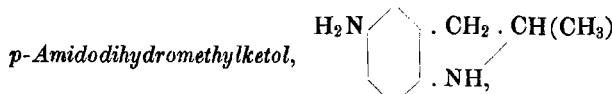
Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}N_3SO_3$ .

Procente: C 56.78,     H 4.74.

Gef.     »     » 56.62, 56.85,     » 5.24, 5.16.

Die Säure ist in Wasser leicht, in den übrigen Solventien gar nicht löslich.

Alkalien nehmen sie mit orangerother, concentrirte Schwefelsäure mit kirschother Farbe auf.



wird durch Reduction sowohl des violetten, wie des grünen Farbstoffs erhalten.

Man löst zweckmässig ersteren in heisser Salzsäure und setzt so lange Zinnchlorür hinzu, bis die rothe Farbe in Braun umgeschlagen ist und weiterer Zusatz des Reductionsmittels keine Farbenänderung mehr hervorbringt. Die erkaltete Lösung wird mit Natronlauge übersättigt und schnell wiederholt mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug, mit Kali getrocknet, hinterlässt die Spaltbase — nachdem der grösste Theil des Lösungsmittels abgedunstet ist — bei freiwilliger Verdunstung in grauefärbenen Kräställchen, von welchen man die reinsten aussucht und aus Benzol umkrystallisiert. Sie schiessen dann in völlig weissen, glasglänzenden, zu Büscheln gruppierten Nadeln vom constanten Schmelzpunkt  $93.5^\circ$  an. In Wasser — besonders warmem — sind sie ziemlich leicht, in den gebräuchlichen organischen Solventien sehr leicht, in Ligroin mässig leicht löslich. Das Chlorhydrat wird aus der ätherischen Lösung durch Salzsäure in weissen Krystallflocken ausgefällt.

In unreinem Zustand ist die Base ziemlich unbeständig; sie zersetzt sich bald unter Bildung schwarzer theeriger Producte. Man verwende daher zu ihrer Darstellung reinen Farbstoff und führe alle Operationen möglichst rasch aus. Die reine Base hält sich beliebig lange.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_2$ .

Procente: C 72.97, H 8.10, N 18.92.

Gef.      »      » 72.83, » 8.15, » 18.98.

In ihrer Eigenschaft als alicyclisch alkylirtes *p*-Phenyldiamin zeigt sie folgende Reactionen:

1. Die salzaure Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff intensiv blau (»Methylenblau»).
2. In essigsaurer Lösung bei Gegenwart von salzaurem Anilin mit Kaliumbichromat oxydirt, wird die Base in einen tief grünen Farbstoff verwandelt (»Indamin«), welcher beim Kochen in Roth übergeht (»Saffranin«).
3. Versetzt man die salzaure Lösung mit Natriumacetat und Essigsäure, so entsteht auf Zusatz von *m*-Tolylendiamin und Eisen-

chlorid ein tiefes Blau (»Tolylenblau«), welches beim Erhitzen der Flüssigkeit in Roth umschlägt (»Tolylenroth«).

4.  $\alpha$ -Naphtol ruft in der alkalischen Lösung beim Schütteln mit Luft, schneller beim Hinzufügen von Ferridcyankalium Blaufärbung hervor (»Indophenol«).

5. Eine wässrige Lösung von salzaurem *p*-Amidodihydromethylketol färbt sich mit Eisenchlorid violetroth; auf Zusatz von concentrirter Salzsäure schlägt die Farbe in Smaragdgrün um.

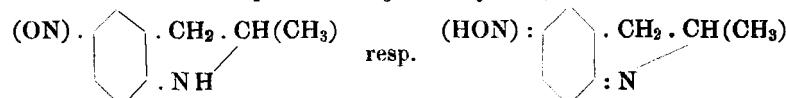
Alle diese Reactionen — insbesonders auch die unter 5. beschriebene merkwürdige Farbenerscheinung — zeigen in genau gleicher Weise das *p*-Amidotetrahydrochinolin<sup>1</sup>).

**350. Eug. Bamberger und H. Sternitzki: Weiteres über Dihydromethylketol<sup>2</sup>).**

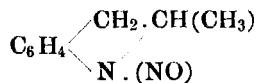
(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.)

(Eingegangen am 30. Mai.)

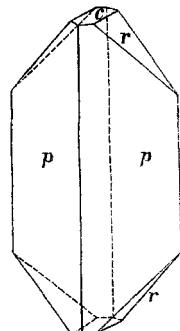
*p*-Nitrosodihydromethylketol,



Salpetrige Säure führt Dihydromethylketol in saurer Lösung in das schon von Jackson beschriebene Nitrosamin



über. Ueber die Krystallform dieser schönen Substanz hatte Herr Prof. Haushofer die Güte, uns Folgendes mitzutheilen:



System: rhombisch

$a : b : c = 0.4673 : 1 : 1.5398$

Kleine Prismen der Combination  $\infty P (110) = p$ ,

$\bar{P} \infty (011) = r$ ,  $0 P (001) = c$ .

	Gemessen	Berechnet
$p : p = (110) : (1\bar{1}0) =$	$*129^{\circ} 55'$	—
$r : r = (011) : (0\bar{1}1) =$	$*66^{\circ} 0'$	—
$p : r = (110) : (011) =$	$110^{\circ} 36'$	$110^{\circ} 48'$

<sup>1</sup>) Bamberger, Ann. d. Chem. 257, 25.

<sup>2</sup>) Vergl. die vorangehende Mittheilung von Bamberger und Zumbro.