

Mit verdünntem Alkali scheidet sich nach einmaligem Aufkochen unter Trimethylamin-Abspaltung das bei der Aufspaltung des Diesterjodmethylats bereits erhaltene Nitril vom Schmp. 156° ab.

Spaltung des Isonitroso-narceins in Hemipinsäure, Dimethylamin und 1-Vinyl-2-cyan-3-methoxy-4,5-methylen-dioxy-benzol.

Erhitzt man die Isonitrosoverbindung, entweder die Modifikation A oder B, auf ca. 150°, so tritt nach einiger Zeit starker Amingeruch auf, und das Ganze schmilzt zusammen. Das bei der Reaktion entweichende Amin wurde in Salzsäure aufgefangen und daraus durch Schütteln mit Alkali und Benzolsulfochlorid das Dimethylsulfamid vom Schmp. 45° erhalten.

Die noch warme Schmelze wird nun mit verdünnter Natronlauge angerührt, wobei hemipinsaures Natrium in Lösung geht — die Hemipinsäure wird wie üblich isoliert —, während die Hauptmenge des zweiten Spaltproduktes sich krystallinisch abscheidet. Letzteres erweist sich, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, als das bei 156° schmelzende Nitril, welches schon bei der Aufspaltung des Diesterjodmethylats und aus dem Jodmethylat der bei 50° schmelzenden Nitrilbase erhalten worden war.

Um dasselbe quantitativ zu isolieren, schüttelt man die alkalische Lösung mit Äther aus, nach dessen Verdunsten der Rest des Nitrils, meist sofort rein, herauskommt.

166. Martin Freund und Ludwig Richard: Ueber die Einwirkung von Grignard-Lösungen auf Halogenammoniumverbindungen.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut des Physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 6. März 1909; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

Vor einiger Zeit hat Freund¹⁾ gefunden, daß diejenigen Halogenammoniumverbindungen, welche bei der Einwirkung von Alkalien in Pseudobasen übergehen, leicht und glatt mit Grignard-Lösungen reagieren. Die dabei entstehenden Verbindungen unterscheiden sich von den Pseudobasen dadurch, daß sie an Stelle der Hydroxylgruppe einen Kohlenwasserstoffrest enthalten. So liefern Chinolinammoniumverbindungen Derivate, die sich vom Dihydrochinolin herleiten.

¹⁾ Freund, diese Berichte 37, 4666 [1904].

Ganz analog reagieren Isochinolinammoniumverbindungen, z. B. die als solche aufzufassenden Kotarnin- und Hydrastininsalze, wobei Derivate des Hydrokotarnins resp. Hydrohydrastinins entstehen¹⁾.

Die Salze des Berberins, welche ebenfalls Isochinolinammoniumverbindungen repräsentieren, liefern Derivate des Dihydroberberins²⁾.

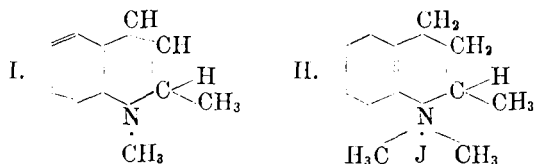
Das analoge Verhalten acridinartiger Ammoniumverbindungen war am Beispiel des Phenyl-acridinmethyljodids dargelegt worden, wobei Derivate des Dihydroacridins entstehen.

Endlich hatten Freund und Beck³⁾ darauf hingewiesen, daß auch das Krystallviolett in analoger Weise zu reagieren vermöge.

In der vorliegenden Arbeit haben wir⁴⁾ weitere Beweise für die Richtigkeit des von M. Freund aufgestellten Satzes zu erbringen versucht.

Zunächst interessierte die Frage, ob bei der Einwirkung von magnesiummetallorganischen Verbindungen auf Chinoliniumsalze das eintretende Kohlenwasserstoffradikal sich stets an das dem Stickstoff benachbarte (α) Kohlenstoffatom begibt. Für das bei Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Chinolinjodmethylat entstehende *N*-Methylphenyl-dihydrochinolin ist dies von Freund⁵⁾ durch Oxydation bewiesen worden, wobei Benzoylmethylanthränsäure erhalten wurde.

Wir haben nun ferner eine aus Jodmethyl, Magnesium und Äther bereitete Lösung auf Chinolin-methyljodid einwirken lassen und dabei eine Base von der erwarteten Zusammensetzung $C_{11}H_{13}N$ erhalten. Wenn derselben die Konstitution (I) zuzuschreiben ist, war zu erwarten, daß sie durch Reduktion in das bekannte *N*-Methyl-tetrahydrochinaldin übergehen würde. Dies hat sich in der Tat bewahrheitet, wie insbesondere durch Darstellung des schön krystallisierenden Jodmethylats (II) bewiesen werden konnte.



Im Anschluß daran haben wir auch das *N*-Methyl- α -äthyl-dihydrochinolin (III) dargestellt und es durch Reduktion in das zugehörige *N*-Methyl- α -äthyl-tetrahydrochinolin (IV) übergeführt.

¹⁾ Freund, diese Berichte **37**, 4666 [1904].

²⁾ Freund und Beck, diese Berichte **37**, 4673 [1904].

³⁾ Freund und Beck, diese Berichte **37**, 4679 [1904].

⁴⁾ vergl. die Inauguraldissertation von L. Richard, Gießen 1906.

⁵⁾ Diese Berichte **37**, 4669 [1904].

III. → IV.

V.

VI.

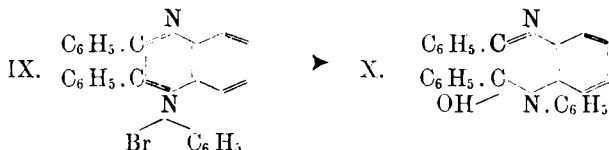
VII.

VIII.

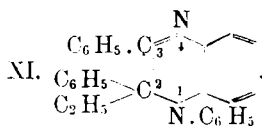
Zur Prüfung des von M. Freund aufgestellten Satzes hatte derselbe in Gemeinschaft mit E. Speyer³⁾ bereits eine Azoniumverbindung, nämlich das von Kehrman⁴⁾ dargestellte Kondensations-

⁴⁾ Diese Berichte **34**, 1239 [1901].

produkt aus *o*-Amido-diphenylamin und Benzil (IX) in den Kreis der Untersuchung gezogen. Die diesem Salze entsprechende Azoniumbase lagert sich bekanntlich leicht in eine Pseudobase (X) um¹⁾.



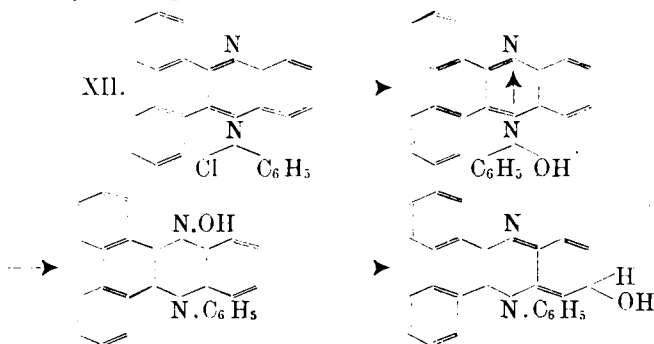
Dementsprechend erwies sich das Bromid auch gegen Grignard-Lösung reaktionsfähig. Der von Freund und Speyer dargestellten Äthylverbindung dürfte die Konstitution XI und dementsprechend die



Benennung 2-Äthyl-1.2.3-triphenyl-dihydrochinoxalin zuzuschreiben sein. Es ist ein gelbgefärbter Körper, der mit Salzsäure ein rotes, leicht dissoziierendes Chlorhydrat liefert.

Wir haben noch einen Vertreter aus der Gruppe der Phenazoniumverbindungen, nämlich den unter dem Namen »Flavindulin«²⁾ bekannten Farbstoff (XII) auf sein Verhalten gegen magnesiummetallorganische Verbindungen geprüft.

Bei der Einwirkung von Alkalien liefert derselbe eine Pseudobase, welche in der Weise sich bilden soll, daß das Ammoniumhydroxyl zunächst an den Azinstickstoff tritt und von da in den Benzolkern in *p*-Stellung weiterwandert³⁾:

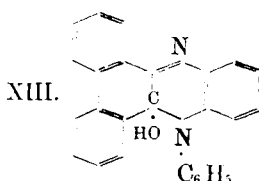


¹⁾ Hantzsch und Kalb, diese Berichte **32**, 1042 [1899].

²⁾ Hinsberg und Garfunkel, Ann. d. Chem. **292**, 269.

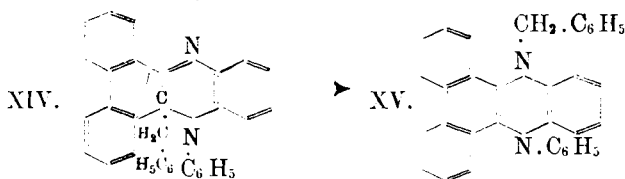
³⁾ Hantzsch und Oßwald, diese Berichte **33**, 296 [1900]; vergl. auch Sachs, diese Berichte **31**, 3073 [1898]. — Sachs und Bargellini, diese Berichte **38**, 1742 [1905].

Sicher bewiesen ist diese Formel aber nicht; aus der Einwirkung von Grignard-Lösungen scheint hervorzugehen, daß der Pseudobase eher die Formel XIII

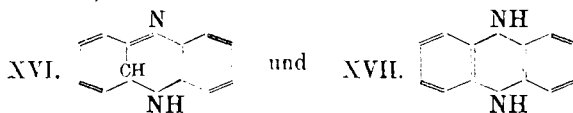


zuzuschreiben ist.

Zu dieser Auffassung führt besonders das Verhalten des Flavindulins gegen Benzylmagnesiumchlorid. Hierbei wird nämlich zunächst ein gelber Körper von der erwarteten Zusammensetzung erhalten, der schwach basisch ist und rot gefärbte Salze liefert. Beim Erhitzen lagert sich dieser Körper in eine weiße, isomere Verbindung um, welche der Salzbildung nicht mehr fähig ist. Wir möchten diesen beiden Verbindungen die Formeln XIV und XV zuschreiben,



womit sie in Analogie treten würden zu den beiden möglichen Dihydrophenazinen¹⁾:



Die erste Form (XVI) kann nur ein Mono-Acetylderivat liefern, und dieses ist neuerdings von Tichvinsky und Wolochowitsch²⁾ beschrieben worden. Bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid wandert, wie Hinsberg gezeigt hat, das Wasserstoffatom vom Kohlenstoff zum Azinstickstoff, welcher dadurch befähigt wird, auch eine Acetylgruppe aufzunehmen.

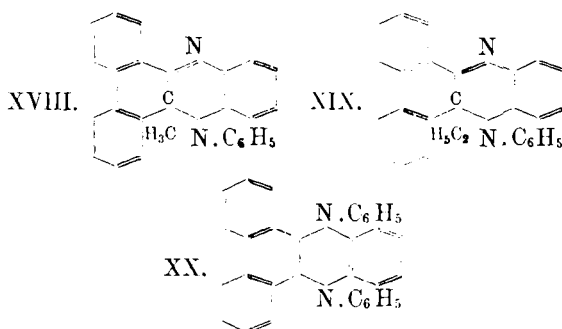
Die mit XIV bezeichnete Verbindung wäre als Substitutionsprodukt des von Hinsberg und Garfunkel³⁾ beschriebenen *N*-Phenyldihydrophenanthrophenazins zu betrachten und *N*-Phenyl- α -benzyl-dihydrophenanthrophenazin zu benennen.

¹⁾ Hinsberg, diese Berichte **38**, 2800 [1905].

²⁾ Tichvinsky und Wolochowitsch, Chem. Zentralbl. **1905**, I, 1263.

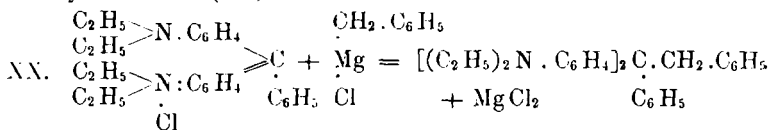
³⁾ Hinsberg und Garfunkel, Ann. d. Chem. **292**, 268.

Auffällig ist, daß sie rot gefärbte, durch Wasser dissoziierbare Salze liefert, während die von Hinsberg und Garfunkel beschriebene Substanz ein nahezu farbloses Chlorhydrat gibt. Das Isomere XV ist als N_1 -Phenyl- N_2 -benzyl-dihydrophenanthrophenazin zu bezeichnen. Hervorzuheben ist, daß es nur in der Benzylreihe gelungen ist, der beiden Isomeren habhaft zu werden. Mit Methyl- (und Äthyl-) halogenmagnesium wurden nur die gelben, in Salzsäure mit roter Farbe löslichen Körper erhalten, denen wir die Formeln XVIII und XIX zuschreiben. Mit Phenylmagnesiumbromid entsteht ebenfalls nur ein Körper, der aber farblos ist, keine Salze zu bilden vermag, und welchem demzufolge die Formel XX und die Benennung N_1, N_2 -Diphenyl-dihydrophenanthrophenazin zu geben ist.



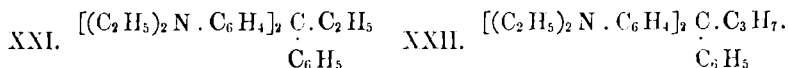
Zum Schluß ist das Brillantgrün, ein Farbstoff der Triphenylmethanreihe, auf sein Verhalten gegen magnesiumorganische Verbindungen von uns untersucht worden. Dies erschien um so wichtiger, als bisher nur ein einziger Versuch in dieser Richtung — nämlich die Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Krystallviolett — ausgeführt worden ist¹⁾. Auch hierbei hatte sich die Richtigkeit des von Freund aufgestellten Satzes ergeben, indem eine der Pseudobase — dem Hexamethyltriamidotriphenylcarbinol — analog konstituierte Benzylverbindung — das Hexamethyltriamidotriphenylbenzylmethan entstand.

Durch die mit dem Brillantgrün — dem Chlorhydrat des Tetraäthylidiamidotriphenylcarbinols — ausgeführten Versuche wird das von Freund und Beck erhaltene Resultat durchaus bestätigt. Mit Benzylmagnesiumchlorid entsteht das Tetraäthylidiamido-triphenylbenzyl-methan (XX).



¹⁾ Freund und Beck, diese Berichte **37**, 4679 [1904].

Mit Äthyl- und Propylmagnesiumjodid wurden die entsprechenden Basen — das Tetraäthyldiamido-triphenyl-äthyl-methan (XX) — und das Tetraäthyldiamido-triphenyl-propyl-methan (XXII) — in der Form ihrer gut krystallisierenden Sulfate isoliert.



Experimenteller Teil.

1. Einwirkung von Grignard-Lösungen auf Chinoliniumverbindungen.

Darstellung des N-Methyl- α -äthyl-dihydrochinolins¹⁾.

Als Ausgangsmaterial diente Chinolin-jodmethylat, das durch Digestion der theoretischen Mengen von Chinolin und Methyljodid dargestellt wurde, wobei es sich als zweckmäßig erwies, Benzol als Verdünnungsmittel anzuwenden. Das Additionsprodukt wurde, nach Abgießen des Benzols, mit Äther verrieben, gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Diese Reinigungsmethode liefert nahezu die theoretische Ausbeute, während beim Umkrystallisieren aus Alkohol ca. die Hälfte des erhaltenen Jodmethylats in der Mutterlauge bleibt.

Auf dieses Ausgangsmaterial ließen wir die »Grignard-Lösungen« einwirken und zwar zweckmäßig einen Überschuß, um das Chinolin-jodmethylat möglichst vollkommen in Reaktion zu bringen. Im vorliegenden Versuch wurden 43 g Äthylbromid in ca. 250 ccm absolutem Äther gelöst, 10 g Magnesium portionsweise eingetragen, zum Schluß noch etwa 1 Stunde digeriert, vom Bodensatz abgegossen und in die ätherische Lösung 55 g fein gepulvertes Jodmethylat löffelweise eingetragen, wobei unter lebhafter Reaktion der größte Teil in Lösung geht. Die ätherische Lösung wird vom Rückstand abgegossen, mit Wasser zersetzt, dann, um die Emulsionsbildung zu verhindern, salzsauer gemacht und nach Zusatz von etwas festem Ammoniumchlorid mit Ammoniak übersättigt. Dann schüttelt man einige Male mit Äther aus, trocknet die vereinigten ätherischen Auszüge mit Kali und destilliert ab, wobei eine ölige Base zurückbleibt.

Dieselbe ging zwischen 265—275° über und destillierte nach mehrmaligem Fraktionieren bei 267—270° (F. i. D.).

Ein neuer Ansatz, welcher mit einem aus Alkohol umkrystallisierten Chinolinjodmethylat gemacht wurde, ergab eine Base von konstantem Sdp. 265° (F. i. D.) bei 757 mm. — Bei einem Druck von 21 mm lag der Sdp. bei 141—142°.

¹⁾ Entsprechend der in Beilsteins Handbuch IV, S. 243 angewendeten Bezeichnung wäre dieser Körper zu benennen: 1-Methyl-2-äthyl-1.2-dihydrochinolin.

0.1541 g Sbst.: 0.4700 g CO₂, 0.1137 g H₂O. — 0.2494 g Sbst.: 0.7606 g CO₂, 0.1856 g H₂O. — 0.1425 g Sbst.: 0.4319 g CO₂, 0.1102 g H₂O.

C₁₂H₁₅N. Ber. C 83.24, H 8.67,
Gef. » 83.18, 83.17, 82.65, » 8.25, 8.32, 8.65.

Sie bräunt sich beim Stehen an der Luft. Versuche, zu definierten Salzen zu gelangen, ergaben nur negative Resultate. Es wurden fast stets nur schmierige Produkte erhalten. Bemerkenswert ist der Umstand, daß sich die Base in Säuren meist mit roter Farbe löst.

Platinsalz. Als die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure, mit Platinchlorid versetzt, längere Zeit sich selbst überlassen wurde, entstand ein krystallinisches Platinsalz, Schmp. 176°.

0.0729 g Sbst.: 0.0189 g Pt. — 0.0935 g Sbst.: 0.0242 g Pt.

(C₁₂H₁₅N)₂.H₂PtCl₆. Ber. Pt 25.79. Gef. Pt 25.91, 25.88.

Beim Versuche, das Chloroplatinat umzukrystallisieren, trat Zersetzung ein.
Zur

Reduktion des *N*-Methyl- α -äthyl-dihydrochinolins zu *N*-Methyl- α -äthyl-tetrahydrochinolin

wird die Base in 20-proz. Salzsäure gelöst, Stanniol eingetragen und einige Stunden zu schwachem Sieden erhitzt. Bei der Reduktion verschwindet die rote Färbung der Lösung, und dies dient als Indicator für die Beendigung der Reaktion.

Nach Übersättigen mit Natronlauge, wobei das Zinnhydroxydul größtenteils in Lösung geht, wird das gebildete *N*-Methyl- α -äthyltetrahydrochinolin mit Wasserdämpfen übergetrieben, ausgeäthert, mit festem Kali getrocknet und dann der Äther abgedampft.

Der Siedepunkt lag bei 751 mm Druck zwischen 265—267° (F. i. D.).

0.1823 g Sbst.: 0.5493 g CO₂, 0.1565 g H₂O.

C₁₂H₁₇N. Ber. C 82.29, H 9.71.
Gef. » 82.19, » 9.61.

Chlorhydrat. Das salzsaure Salz des *N*-Methyl- α -äthyltetrahydrochinolins bildet feine, schneeweiße Nadelchen und Büschel. Es wird am besten erhalten durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine wasserfreie ätherische Lösung der Base, da auch schon Spuren Wasser und sehr wenig Alkohol genügen, um es wieder aufzulösen.

Getrocknet wurde es im Exsiccator und im Luftbade bei 80°, da es durch höhere Temperaturen gebräunt und zersetzt wird — Schmp. 207°.

0.1655 g Sbst. 0.1129 g AgCl.

C₁₂H₁₇N.HCl. Ber. Cl 16.78. Gef. Cl 16.87.

Das Jodhydrat entsteht durch Zusatz von wenigen Tropfen konzentrierter Jodwasserstoffsäure zur Base in schönen weißen Kryställchen von würfeligem Habitus, die am Licht schnell gelb werden. In wenig absolutem Alkohol heiß gelöst, schieden sie sich in der Kälte wieder aus, besonders auf Zusatz von

wasserfreiem Äther. Das jodwasserstoffsäure Salz des *N*-Methyl- α -äthyltetrahydrochinolins sintert bei 186° und schmilzt bei 193°.

0.4792 g Sbst.: 0.3681 g AgJ.

$C_{12}H_{17}N.HJ$. Ber. J 41.91. Gef. J 41.50.

Das bromwasserstoffsäure Salz zeigt schön ausgebildete, weiße Säulen, die langsam rosa werden — Schnp. 196°.

Darstellung des *N*, α -Dimethyl-dihydrochinolins.

Dieser Körper ist schon von Freund¹⁾ beschrieben worden. Ganz analog seiner Vorschrift, nur unter Anwendung eines Überschusses von Grignard-Lösung, wurden 28.5 g Jodmethyl mit 5 g Magnesium und ca. 150 ccm absolutem Äther in Reaktion gebracht und hierzu löffelweise 27.1 g Chinolinjodmethylat hinzugegeben. Dann wurde mit Wasser zersetzt, ausgeäthert, getrocknet, abgedampft und fraktioniert.

Bei verschiedenen Darstellungen erhielten wir die Sdp. 256—260° und 255—260° (F. i. D.).

Die Base löst sich gelbrot in Säuren, zeigt aber ebenso wie die entsprechende Äthylverbindung keine Neigung zur Bildung krystallisierter Salze. — Nur das Platinsalz konnte in analysierbarer Form erhalten werden, indem zur schwach salzsauren, alkoholischen Lösung der Base tropfenweise Platinchlorid zugesetzt und die bei längerem Stehen gebildeten mikroskopischen, braunen Nadelchen auf Ton gesammelt wurden; sie schmolzen bei 178°.

0.1527 g Sbst.: 0.0414 g Pt.

$(C_{11}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 26.79. Gef. Pt 27.11.

Beim Lösen des Chloroplatinats in heißem Alkohol tritt leicht Zersetzung ein, ganz analog dem vorher beschriebenen Äthylkörper.

N, α -Dimethyl-tetrahydrochinolin.

5 g Base, gelöst in 50 ccm 20-prozentiger Salzsäure, wurden mit 10 g Stanniol ca. 3 Stunden digeriert und nach Übersättigen mit Natronlauge mit Wasserdämpfen überdestilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Äther mit festem Ätzkali getrocknet, abgedampft und die Base fraktioniert.

Das resultierende klare, gelbe Öl zeigte bei langem Thermometer den Sdp. 245—248° bei 746 mm, mit verkürztem Thermometer (F. i. D.) bei 756 mm Druck den Sdp. 253°.

0.1213 g Sbst.: 0.3643 g CO₂, 0.1033 g H₂O. — 0.1156 g Sbst.: 9.21 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{11}H_{15}N$. Ber. C 81.99, H 9.32, N 8.70.

Gef. » 81.91, » 9.53, » 9.01.

¹⁾ Freund, diese Berichte **37**, 4672 [1907].

Die Base ist identisch mit dem von Doebner und Miller¹⁾ dargestellten Methyltetrahydrochinaldin. Doebner fand den Siedepunkt bei 245—248° (708 mm). Möller²⁾, der die Base auch in Händen gehabt hat, gibt den Siedepunkt bei 247—248° ohne nähere Thermometerangabe an. Die von uns beobachteten Werte liegen etwas höher, wenigstens die mit dem verkürzten Thermometer gemessenen.

Daß aber tatsächlich die von uns gewonnene Substanz mit dem *N*-Methyl-tetrahydrochinaldin identisch ist, ergibt sich aus dem bei der Einwirkung von Jodmethyl erhaltenen Jodmethylat.

Jodmethylat. Beim Digerieren der Base mit Jodmethyl entstehen weiße Nadeln, die sich leicht aus heißem absolutem Alkohol umkrystallisieren lassen. Dieselben schmolzen bei 205° und erwiesen sich hierdurch, sowie auch durch die Übereinstimmung in allen übrigen Eigenschaften als identisch mit dem von Möller beschriebenen Jodmethylat des *N*-Methyltetrahydrochinaldins.

Pikrat. In alkoholischer Lösung gibt die Base ein Pikrat von der Formel $C_{11}H_{13}N.C_6H_5(NO_2)_3(OH)$ und dem Schmp. 150°.

0.0943 g Subst.: 0.1806 g CO_2 , 0.0422 g H_2O .

$C_{17}H_{18}N_4O_7$. Ber. C 52.30, H 4.62.

Gef. » 52.23, » 5.00.

Merkwürdigerweise gelang es bei einem längere Zeit aufbewahrten Präparat nicht mehr, das Pikrat zu erhalten.

Darstellung des *N*-Methyl- α -äthyl-dihydrochinaldins.

Das Chinaldin-jodmethylat³⁾, welches für die folgende Körperreihe als Ausgangsmaterial diente, wurde dargestellt durch Erwärmen der theoretischen Mengen Chinaldin und Methyljodid auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Bei der Reaktion findet starkes Stoßen statt, so daß man vorteilhaft nur mit geringen Mengen arbeitet.

Im Gegensatz zum Chinolinjodmethylat läßt sich das Chinaldin-jodmethylat nahezu quantitativ aus heißem Alkohol umkrystallisieren. Es hatte stets den Schmp. 192—193°.

Es wurde im Vakuum getrocknet und fein gepulvert; bei einem der Ansätze wurden 14.3 g zu einer Grignard-Lösung von 5 g Magnesium, 21.8 g Bromäthyl und ca. 150 ccm absoluten Äther löffelweise hinzugeben.

Die ganze Flüssigkeit wurde mit Wasser zersetzt und, wie früher beschrieben, weiter verarbeitet.

¹⁾ Doebner und Miller, diese Berichte **16**, 2467 [1883].

²⁾ Möller, Ann. d. Chem. **242**, 316.

³⁾ Doebner und Miller, diese Berichte **16**, 2468 [1883].

Die entstandene Base hat den Sdp. $279-284^{\circ}$ (F. i. D.) bei 759 mm Druck.

0.1247 g Sbst.: 0.3808 g CO_2 , 0.1050 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$. Ber. C 83.42, H 9.09.

Gef. » 83.28, » 9.42.

Jodmethylat. Beim Digerieren mit Methyljodid am Rückflußkühler gibt die Base ein sehr schönes Jodmethylat. Gelbgraue Nadelchen vom Schmp. $260-261^{\circ}$.

0.0937 g Sbst.: 0.0673 g AgJ.

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{J}$. Ber. J 38.60. Gef. J 38.82.

N-Methyl- α -äthyl-tetrahydrochinaldin.

Der Dihydrokörper, welcher sich, wie alle diese Basen, mit roter Farbe in Salzsäure löst, wurde mit Stanniol und 20-prozentiger Salzsäure reduziert und das Reduktionsprodukt, wie früher beschrieben, isoliert. Der Siedepunkt der erhaltenen Base liegt zwischen $278-284^{\circ}$ bei 758 mm Druck.

0.1449 g Sbst.: 0.4369 g CO_2 , 0.1327 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}$. Ber. C 82.54, H 10.05.

Gef. » 82.23, » 10.24.

Chlorhydrat. Wie der entsprechende Chinolinkörper, so liefert auch diese Base ein Chlorhydrat. Es entsteht am besten beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine wasserfreie, ätherische Lösung, da es sowohl in Alkohol, wie in Wasser außerordentlich leicht löslich ist. Weiße Nadelchen, die bei 80° getrocknet, bei 208° schmelzen.

0.0338 g Sbst.: 0.0205 g AgCl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N} \cdot \text{HCl}$. Ber. Cl 15.74. Gef. Cl 15.00.

Pikrat. Zur Darstellung des Pikrats wurde hier, wie bei den analogen Verbindungen, eine kalt gesättigte Lösung von Pikrinsäure mit der kalten, alkoholischen Lösung der Base vermischt. Es scheint jedoch nicht ganz einfach zu sein, das richtige Mischungsverhältnis zu treffen, da manchmal das Pikrat sich schnell in gelben Schuppen, Schmp. 138° , ausschied, während in anderen Fällen die Darstellung Schwierigkeiten darbot.

0.1160 g Sbst.: 0.2320 g CO_2 , 0.0586 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{OH})$. Ber. C 54.54, H 5.26.

Gef. » 54.55, » 5.61.

Darstellung des N, α -Dimethyl-dihydrochinaldins.

Eine aus 50 g Jodmethyl, 10 g Magnesium und ca. 250 ccm absolutem Äther bereitete Grignard-Lösung wurde vom überschüssigen Magnesium abgegossen und 50 g Chinaldinjodmethylat eingetragen. Nach der Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser schüttelte

man mit Äther aus, trennte und dampfte nach dem Trocknen den Äther ab. Es resultierte wiederum ein gelbes Öl vom Sdp. 273—275° bei 750 mm Druck.

0.1102 g Sbst.: 0.3372 g CO₂, 0.0839 g H₂O. — 0.1040 g Sbst.: 8.1 ccm N (24°, 721 mm).

C₁₂H₁₅N. Ber. C 83.24, H 8.67, N 8.09.

Gef. » 83.45, » 8.52, » 8.23.

Pikrat. Von krystallisierenden Salzen ließ sich nur das Pikrat aus alkoholischer Lösung gewinnen. Das Salz wurde zur Entfernung freier Pikrinsäure mit kaltem Alkohol ausgewaschen, auf Ton und dann bei 80° getrocknet. Gelbe Blättchen, Schmp. 138°.

N, α-Dimethyl-tetrahydrochinaldin.

15 g des Dihydrokörpers werden mit 35 g Stanniol und 150 ccm 20-prozentiger Salzsäure ca. 5—6 Stunden in gelindem Sieden gehalten. Dann wird mit Natronlauge übersättigt und die Base mit Wasserdämpfen abdestilliert, ausgeäthert, getrocknet und der Äther abgedampft. Sdp. 269—270° (F. i. D.) bei 745 mm Druck.

0.1501 g Sbst.: 0.4532 g CO₂, 0.1301 g H₂O.

C₁₂H₁₇N. Ber. C 82.29, H 9.71.

Gef. » 82.35, » 9.69.

Das Pikrat wurde krystallisiert erhalten. Schmp. 178°.

0.1062 g Sbst.: 0.2086 g CO₂, 0.0489 g H₂O. — 0.1242 g Sbst.: 0.2427 g CO₂, 0.0553 g H₂O.

C₁₂H₁₇N. C₆H₅(NO₂)₃.OH. Ber. C 53.47, H 4.95.

Gef. » 53.55, 53.29, » 5.15, 4.98.

Darstellung des N-Methyl-α-phenyl-dihydrochinaldins.

10 g Brombenzol werden mit 4 g Magnesium und ca. 30 ccm absolutem Äther in Reaktion gebracht, in die vom Magnesium abgossene Grignard-Lösung 10 g Chinaldinmethyljodid eingetragen, die Lösung mit Wasser zersetzt und ausgeäthert. Der Äther wurde, des mitentstandenen und mitgelösten Diphenyls wegen, mit konzentrierter Salzsäure mehrmals ausgeschüttelt, die salzsaure Lösung alkalisch gemacht, ausgeäthert und der Äther nach Trocknen mit festem Kali verdampft. Die Base ist sehr harzig und siedet unter partieller Zersetzung bei ca. 310—330°.

Eine weitere Untersuchung des Körpers wurde nicht vorgenommen.

Aus alkoholischer Lösung ließ sich ein Pikrat in gelben Blättchen vom Schmp. 170—172° erhalten.

Refraktionsbestimmungen.

Die vorstehend beschriebenen Basen ergaben folgende Brechungsindices:

<i>N</i> -Methyl- α -äthyl-dihydrochinolin	. .	1.5888—19°
» » tetra »	. .	1.5602—18°
<i>N</i> -Methyl- α -methyl-dihydrochinolin	. .	1.5883—19°
» » tetra »	. .	1.5678—19°
<i>N</i> -Methyl- α -äthyl-dihydrochinaldin	. .	1.5821—18°
» » tetra »	. .	1.5565—26°
<i>N</i> -Methyl- α -methyl-dihydrochinaldin	. .	1.5918—19°
	. .	1.5879—27°
» » tetra »	. .	1.5823—19°
	. .	1.5783—27°

Wenn auch die Werte bei verschiedenen Temperaturen gemessen sind, so lassen sich doch gewisse Regelmäßigkeiten daraus ersehen. Die Differenz, welche durch die Methyl- oder Äthyl-Gruppe hervorgerufen wird, ist jedenfalls außerordentlich gering gegen die Differenzen, welche durch die Hydrierung erzeugt werden. Hierbei ist ein deutliches Sinken der Brechungsindices zu konstatieren.

Die leichte Veränderlichkeit der Dihydrobasen, sowie die Zähflüssigkeit derselben und der Tetrahydroprodukte verhinderte die genaue Bestimmung der Dichte, so daß die Molekularrefraktion nicht ermittelt werden konnte.

Siedepunktsregelmäßigkeiten.

Auch die Siedepunkte der vorstehend beschriebenen Basen seien hier, zur besseren Übersicht, tabellarisch zusammengestellt:

Chinolinbasen.

Dihydroverbindungen		Tetrahydroverbindungen	
<i>N</i> -Methyl- α -methyl, C ₁₁ H ₁₃ N	258°	<i>N</i> -Methyl- α -methyl, C ₁₁ H ₁₅ N	253°
<i>N</i> -Methyl- α -äthyl, C ₁₂ H ₁₅ N	266°	<i>N</i> -Methyl- α -äthyl, C ₁₂ H ₁₇ N	266°

Chinaldinbasen

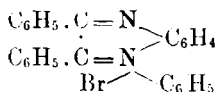
<i>N</i> -Methyl- α -methyl, C ₁₂ H ₁₅ N	274°	<i>N</i> -Methyl- α -methyl, C ₁₂ H ₁₇ N	270°
<i>N</i> -Methyl- α -äthyl, C ₁₃ H ₁₇ N	281°	<i>N</i> -Methyl- α -äthyl, C ₁₃ H ₁₉ N	281°

Die Siedepunkte bewegen sich in jeder Reihe, entsprechend der Vermehrung um CH₂, in aufsteigender Linie. Bemerkenswert ist der Umstand, daß die Chinaldinbasen höher siedend sind, wie die mit ihnen isomeren Chinolinderivate. Ferner ist ersichtlich, daß die Hydrierung auf die Siedepunkte der Äthylverbindungen keinen Einfluß ausgeübt hat, während die Methyl-derivate in beiden Reihen durch Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen um 4—5° im Siedepunkt gedrückt werden.

II. Einwirkung von Grignard-Lösungen auf Azoniumverbindungen.

2-Äthyl-1.2.3-triphenyl-1.2-dihydrochinoxalin.

4.4 g des Bromhydrats



wurden in eine ätherische Äthylmagnesiumjodidlösung (auf 1 Mol. Bromid 2 Mol. Grignard-Lösung) eingetragen, wobei unter heftiger Reaktion das Bromid sich fast vollkommen auflöste. Beim Zersetzen mit Wasser schied sich eine braune Masse (A) ab; die abgetrennte, ätherische Lösung (B) hinterließ beim Verdunsten einen gelben, krystallinischen Körper, welcher in Alkohol schwer löslich ist und aus der fluorescierenden Lösung in rhombischen Tafeln, Schmp. 198—199°, krystallisiert. Ebendieselbe Substanz wurde aus der braunen Masse A durch Behandlung mit Alkohol gewonnen. Die Analysen zeigen, daß ein Körper von der Zusammensetzung des 2-Äthyl-1.2.3-triphenyl-1.2-dihydrochinoxalins entstanden ist.

0.1999 g Sbst.: 0.6338 g CO₂, 0.1144 g H₂O.

C₂₈H₂₄N₂. Ber. C 86.60, H 6.19.

Gef. » 86.49, » 6.40.

Der gelbe Körper bildet mit konzentrierter Salzsäure ein. rotes, leicht dissoziierendes Chlorhydrat.

N-Phenyl-α-äthyl-dihydro-phenanthrophenazin.

Das käufliche Flavindulin, welches als Chlorzink-Doppelsalz in den Handel kommt, wurde nach der Angabe von Sachs¹⁾ in das Bromid übergeführt. Wir haben den Farbstoff zu diesem Zwecke mit 50-proz. Alkohol digeriert und die Lösung durch einen Heißwassertrichter in heiße, starke Bromkalium-Lösung unter Umrühren einfließen lassen. Beim Abkühlen scheiden sich dann die Krystalle des Bromhydrats ab. Nochmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol genügt in der Regel, um aschenfreie Substanz zu erhalten, welche zur weiteren Verarbeitung zuvor bei 80° getrocknet wird. Das Bromhydrat des Flavindulins wurde nun mit verschiedenen Organomagnesiumverbindungen behandelt.

Um jedoch eine möglichst quantitative Umsetzung des Farbstoffes zu erzielen, haben wir stets 1 Mol.-Gew. desselben in einen großen Überschuß (ca. 5 Mol.-Gew.) des Grignard-Reagens eingetragen.

Das Flavindulinbromid muß dabei staubtrocken und fein gepulvert sein. Die ersten Portionen lösen sich gewöhnlich auf, zumal wenn bei der Reaktion geschüttelt wird. Bei weiterem Zusatz tritt Ab-

¹⁾ Sachs, diese Berichte **31**, 3075 [1897].

scheidung eines graugelben Niederschlags ein. Das Schütteln wird so lange fortgesetzt, bis keine Partikel von unzersetztem, braunrotem Flavindulinbromid mehr in diesem Niederschlag zu bemerken sind.

Aus 1.25 g Magnesium, 5.5 g Bromäthyl und ca. 100 ccm Äther abs. wurde eine Grignard-Lösung hergestellt und in diese 4.4 g Bromhydrat löffelweise eingetragen. Nach beendigter Reaktion wurde der gesamte Kolbeninhalt, Lösung und Rückstand, in Wasser gegossen, mit etwas Eisessig zur Lösung des Magnesiumhydroxyds angesäuert und ausgeäthert. Der Äther wurde nochmals zur Entfernung der Essigsäure mit Wasser gewaschen und dann abgedampft.

Es hinterblieb ein roter, öligler Rückstand, der, mit wenig Alkohol digeriert, krystallinisch wurde. Er ließ sich aus Alkohol abs., sowie Ligroin umkrystallisieren.

Gelbe, durchscheinende, kantige Stäbchen vom Schmp. 172°.

0.1553 g Sbst.: 0.4986 g CO₂, 0.0813 g H₂O. — 0.1864 g Sbst.: 0.5957 g CO₂, 0.0994 g H₂O. — 0.1784 g Sbst.: 0.5689 g CO₂, 0.0914 g H₂O. — 0.2263 g Sbst.: 13.5 ccm N (17°, 760 mm).

C₂₈H₂₂N₂. Ber. C 87.05, H 5.70, N 7.25.

Gef. » 87.56, 87.16, 86.97, » 5.82, 5.96, 5.73, » 6.89.

Chlorhydrat. Die Äthylverbindung des Flavindulins ging beim Verreiben mit wenig konzentrierter Salzsäure in ein krystallisiertes, rotes Chlorhydrat über, welches, auf Ton gebracht, gegen 196° schmolz.

Beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol dissoziiert dieses, und man erhält die Ausgangsbasis zurück.

Das in analoger Weise bereitete Bromhydrat ist gleichfalls rot und schmilzt bei 190°.

Reduktion der Äthylverbindung.

Trägt man in die gelbe, alkoholische Lösung der Äthylverbindung Natrium ein, so wird dieselbe entfärbt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt und der Alkohol verdampft, wobei sich eine ölig-sirupöse Masse ausschied. Da sich letztere in keiner Weise krystallisieren ließ, so wurde eine zweite Reduktion mit Zinn und Salzsäure vorgenommen, wobei Entfärbung eintrat. Das gelöste Zinn wurde durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Filtrat mit Ammoniak übersättigt, wobei sich eine gelbliche harzige Masse ausschied, die in Äther geschüttelt wurde. Der Verdampfungsrückstand ließ sich wiederum nicht krystallisieren erhalten.

Jedenfalls geht aus den Versuchen hervor, daß das gelbe *N*-Phenyl- α -äthyl-dihydro-phenanthrophenazin bei der Reduktion entfärbt wird. Das Reduktionsprodukt wird beim Erwärmen mit wenig Eisenchlorid wieder intensiv braunrot.

N-Phenyl- α -methyl-dihydro-phenanthrophenazin.

3 g Magnesium wurden mit 17 g Jodmethyl und 350 ccm Äther abs. in Lösung gebracht und 17 g Flavindulinbromid portionsweise eingetragen. Das Reaktionsprodukt wird dann in Wasser gegossen, nach Zusatz von etwas Essigsäure ausgeäthert und die ätherische Lösung verdunstet. Der verbleibende Rückstand geht beim Kochen mit Alkohol zum größten Teil in Lösung. Ungelöst blieb ein Körper, der sich aus Aceton, Chloroform und Eisessig krystallisieren ließ, aber nicht mit konstantem Schmelzpunkt erhalten werden konnte. Bei verschiedenen Ansätzen wurden Produkte gewonnen, die zwischen 205° und 230° unter Sintern sich zersetzen. Näher untersucht wurden diese Produkte nicht.

Aus der oben erwähnten alkoholischen Lösung schieden sich beim Erkalten Krystalle aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren in gelben vierseitigen Blättchen erhalten wurden. Schmp. 176°.

0.1616 g Stbst.: 0.5155 g CO₂, 0.0807 g H₂O. — 0.1828 g Stbst.: 11.9 ccm N (16°, 760 mm).

C₂₇H₂₀N₂. Ber. C 87.10, H 5.38, N 7.52.

Gef. » 87.00, » 5.58, » 7.55.

Die Methylbase ist der analogen Äthylverbindung außerordentlich ähnlich, nur ist sie etwas schwerer in Alkohol löslich. Die Krystallformen beider sind fast dieselben, die Schmelzpunkte liegen nahe bei einander; aber die Mischprobe zeigte deutlich, daß zwei verschiedene Körper vorliegen.

Salze. Auch das Methylprodukt vereinigt sich wie der Äthylkörper mit Salzsäure und Bromwasserstoff in sehr konzentrierter Lösung. Beide Salze sind rot gefärbt und krystallisiert. Beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol werden sie dissoziiert unter Rückbildung der Ausgangsbasis.

0.2454 g des Bromides ergaben 0.0804 g AgBr.

C₂₇H₂₀N₂, HBr. Ber. Br 17.5. Gef. Br 13.9.

Wie ersichtlich, war das Salz partiell dissoziiert.

Das *N*-Phenyl- α -methyl-dihydrophenanthrophenazin vereinigt sich nicht mit Joimethyl, selbst wenn es längere Zeit gekocht oder in der Bombe damit behandelt wird.

N, N'-Diphenyl-dihydro-phenanthrophenazin.

Die Grignard-Lösung wurde aus 1.5 g Magnesium, 10 g Brombenzol und 100 ccm Äther abs. hergestellt, 2—3 Stunden auf dem Wasserbade digeriert, dann mit 4.3 g gepulvertem trockenem Flavindulinbromid löffelfeise unter beständigem Schütteln versetzt.

Das Reaktionsprodukt, welches aus einem graugelben, in rotbrauner, ätherischer Lösung suspendierten Körper bestand, wurde in

Wasser gegossen und mit wenig Eisessig angesäuert, sodann mit Äther ausgeschüttelt. Die beim Verdunsten hinterbleibende, schmierige Masse, krystallisierte nach Behandlung mit heißem Alkohol. Zur Entfernung des bei der Grignard-Reaktion als Nebenprodukt gebildeten Diphenyls wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. In dem Maße, wie die Reinheit der Substanz zunimmt, verringert sich die Löslichkeit in Alkohol. Da die Verbindung in Chloroform leicht löslich ist, so wurde sie darin gelöst und durch Zusatz von Alkohol wieder zur Abscheidung gebracht. Fast farblose, durchscheinende Stäbchen, etwa quadratische Prismen mit schrägen Endflächen. Schmp. 243°, auch nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig.

Die Farblosigkeit ist auffallend, wenn man berücksichtigt, daß die in der Methyl- und Äthylreihe erhaltenen Produkte gelb sind. Da die Einwirkung von Grignard-Lösungen, wie Freund und Reitz¹⁾ beim Kotarninchlorhydrat gefunden haben, auch in der Weise verlaufen kann, daß 2 Mol. der angewandten Ammoniumverbindungen unter Eliminierung des Halogens zusammentreten, so war mit der Möglichkeit zu rechnen, daß der vorliegende Körper die Zusammensetzung $(C_{26}H_{17}N_2)_2$ (ber. C 87.39, H 4.76, N 7.84) besitze.

0.0904 g Sbst.: 0.2910 g CO_2 , 0.0411 g H_2O . — 0.1205 g Sbst.: 0.3894 g CO_2 , 0.0527 g H_2O . — 0.1250 g Sbst.: 0.4039 g CO_2 , 0.0590 g H_2O . — 0.1931 g Sbst.: 11 ccm N (12°, 759 mm). — 0.2278 g Sbst.: 13.1 ccm N (11°, 755 mm). — 0.2062 g Sbst.: 11.9 ccm N (12°, 758 mm).

$C_{32}H_{22}N_2$.

Ber. C 88.48,

H 5.07,

N 6.45.

Gef. » 87.78, 88.14, 88.13, » 5.09, 4.89, 5.28, » 6.75, 6.78, 6.80.

Aus den Analysen und besonders den Stickstoffbestimmungen geht hervor, daß unzweideutig der Phenylrest in den Flavindulin-Komplex eingetreten ist.

Durch Salzsäure wird, der farblose Phenylkörper nicht verändert. Er hat keine basischen Eigenschaften.

Flavindulinbromid und Benzylmagnesiumchlorid.

3.6 g Magnesium, 18.9 g Benzylchlorid und 200 ccm Äther abs. werden vorsichtig in Reaktion gebracht, noch ca. 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und sodann portionsweise 15 g staubtrocknes, fein gepulvertes Flavindulinbromid unter Schütteln eingetragen. Dann digeriert man noch ca. 2—3 Stunden unter Rückfluß. Nun wird die ganze Masse in Wasser gegossen, mit Ammoniak übersättigt und ausgeäthert.

¹⁾ Diese Berichte **37**, 3335 [1904].

Beim Abdampfen hinterbleibt ein schmierig-krystallinisches Produkt, das zuerst mit etwas Alkohol digeriert wurde. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle ab, die sich mit wachsender Reinheit immer schwerer in Alkohol lösen. Sie werden aus heißem Chloroform mit Alkohol abs. ausgespritzt. Gelbe Krystalle vom Schmp. 166°.

Weitere Versuche ergaben, daß das vorliegende Produkt nicht einheitlich war. Als nämlich dasselbe in frisch destilliertem Nitrobenzol unter schwachem Erwärmen gelöst wurde, schieden sich beim Erkalten ganz helle Krystalle aus, die, mit Alkohol gewaschen, dann wieder in Chloroform gelöst und durch Alkohol ausgespritzt, farblos wurden. Das Nitrobenzol-Filtrat aber sonderte auf Zusatz von Alkohol noch gelbe Krystalle aus.

Die weiße Substanz lieferte keine Salze, während die gelbe ein rotes Chlorhydrat gibt.

In der Folge wurde daher das bei der Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Flavindulin entstehende und aus der Äther-Ausschüttelung beim Verdunsten hinterbleibende Produkt zunächst einige Male durch Lösen in Chloroform und Ausspritzen mit Alkohol gereinigt und dann mit Alkohol, der mit etwas alkoholischer Salzsäure versetzt war, verrieben. Dabei bleiben die weißen Krystalle ungelöst, während die gelben unter Rotfärbung als Chlorhydrat in Lösung gehen. Man filtriert und behandelt den Filtrückstand nochmals mit alkoholischer Salzsäure. Er wird dann wiederum aus Chloroform durch Alkoholzusatz umkrystallisiert und liefert weiße Krystalle vom Schmp. 185°.

Das rote, salzsaure Filtrat wurde dann ammoniakalisch gemacht, wobei sich der gelbe Körper in Flocken abschied. Sie wurden ebenfalls aus Chloroformlösung durch Alkohol ausgespritzt und ergaben schöne gelbe Krystalle vom Schmp. 175—179°.

Der weiße Körper lieferte folgende Werte:

0.1843 g Sbst.: 0.5958 g CO₂, 0.0926 g H₂O. — 0.4728 g Sbst.: 24.3 ccm N (11°, 751 mm).

C₃₃H₂₁N₂. Ber. C 88.39, H 5.35, N 6.25.

Gef. » 88.17, 89.19, » 5.58, 5.71, » 6.03.

Der gelbe Körper ergab:

0.2048 g Sbst.: 0.6644 g CO₂, 0.1021 g H₂O. — 0.2524 g Sbst.: 13 ccm N (12°, 758 mm).

C₃₃H₂₄N₂. Ber. C 88.39, H 5.35, N 6.25.

Gef. » 88.48, » 5.57, » 6.10.

Die Körper sind also isomer und es dürfte, wie auch schon in der Einleitung angegeben, der gelbe als *N*-Phenyl- α -benzyl-dihydrophenanthrophenazin, der weiße als *N*-Phenyl-*N'*-benzyl-dihydrophenanthrophenazin aufzufassen sein.

Die weiße Modifikation ist die stabilere, denn es gelang, den gelben Körper in den weißen überzuführen, während die umgekehrte Umwandlung sich nicht bewerkstelligen ließ.

Umwandlung des gelben in den weißen Körper.

Als ein Quantum der gelben Krystalle zur Prüfung auf etwa vorhandenen Krystallalkohol 4 Stunden auf 120—130° erhitzt wurde, fand kein Gewichtsverlust statt. Die Masse aber machte nunmehr den Eindruck einer erstarrten Schmelze. Bei dem Versuch, durch Umkrystallisieren den gelben Körper wiederzugewinnen, wurde nicht dieser, sondern die weißen Krystalle vom Schmp. 184—185° erhalten.

III. Einwirkung von Grignard-Lösungen auf Brillantgrün.

Tetraäthyldiamido-triphenyl-benzyl-methan.

Das Brillantgrün war für die Zwecke der Untersuchung in besonderer Reinheit von den Höchster Farbwerken zur Verfügung gestellt worden. Es wurde mittels einer Kugelmühle staubfein gemahlen und im Luftbade bei 80° getrocknet.

In die Grignard-Lösung, dargestellt aus 12.5 g Benzylchlorid, 2.5 g Magnesium und ca. 100 ccm Äther abs., kamen 20 g des Brillantgrün-Pulvers, wobei keine bemerkenswerte Reaktion stattfand. Es wurde mit Wasser zersetzt und mit Ammoniak übersättigt. Dabei schied sich auf der Flüssigkeit eine braune, schmierige Masse aus, von der nach längerem Stehen abfiltriert wurde. Sie läßt sich aus heißem Alkohol abs. umkrystallisieren und wird dann als grünweißer, krystallisierter Niederschlag erhalten.

Die grüne Färbung haftet sehr hartnäckig, nimmt aber bei jedem Umkrystallisieren etwas ab. Mit wachsender Reinheit wird auch dieser Körper schwer löslich in Alkohol, so daß er besser dann aus heißem Chloroform, worin er leicht löslich ist, umkrystallisiert wird. Er wird dann wiederholt mit kaltem Alkohol geschüttelt, bis der Alkohol sich nicht mehr färbt. Weiße Krystalle, Schmp. 151°, welche beim Auflösen stets wieder eine leichte grüne Färbung geben.

Da Freund¹⁾ vor längerer Zeit und ebenso später Gomberg und Cone²⁾ beobachtet haben, daß bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Triphenylmethylbromid neben Tetraphenylmethan auch Triphenylmethyl gebildet wird, welches durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft in das Peroxyd übergeht, so erschien beim Brillantgrün ein analoges Verhalten nicht ausgeschlossen.

¹⁾ Freund, Chem.-Ztg. 1905, 768.

²⁾ Gomberg und Cone, diese Berichte 38, 1333 [1905]; 37, 3538, 2033, 1626 und frühere Arbeiten.

0.1226 g Sbst.: 0.3820 g CO₂, 0.0935 g H₂O. — 0.2696 g Sbst.: 14.2 ccm N (12°, 744 mm).

C₃₄H₄₀N₂. Ber. C 85.64, H 8.48, N 5.88.

Gef. » 84.98, » 8.53, » 6.10.

Es ist also der Benzylrest in den Farbstoff eingetreten. Eine Bestätigung dafür bietet auch das weiter unten beschriebene Verhalten des Brillantgrüns gegen Methyl-, Äthyl- und Propyl-magnesiumjodid.

Salze. Auf Zusatz von Jodkalium zu der salzsauren Lösung der Base fällt ein Jodhydrat aus, welches nach Umkrystallisieren aus Alkohol absolut weiß wird. Schmp. 260°.

Mit verdünnter Schwefelsäure gibt die Base ein Sulfat, welches sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich ist.

Das Tetraäthylidiamidotriphenylbenzylmethan bildet beim längeren Digestieren mit Jodmethyl Rückflußkühler ein weißes Jodmethyolat. Es ist leicht löslich in Alkohol und scheidet sich nach dessen Verdunsten daraus aus, kann also auf diese Weise gereinigt werden. Schmp. 148°.

Tetraäthylidamido-triphenyl-äthyl-methan.

Zu einer Grignard-Lösung, bereitet aus 11 g Bromäthyl, 2.5 g Magnesium, ca. 100 ccm Äther absolut, wurden diesmal nur 10 g staubleines Brillantgrün zugefügt. Dann wurden mit Wasser zersetzt, ausgeäthert und die ätherische Lösung verdampft. Der zurückbleibende braune Sirup, welcher nicht fest werden wollte, wurde in wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst, wobei sich nach einiger Zeit das Sulfat in feinen weißen Kryställchen ausschied. Zur Reinigung kann man dieselben in wenig Wasser lösen und nach Filtrieren durch Zusatz von etwas Schwefelsäure wieder zur Abscheidung bringen. Durch Waschen mit Aceton wird die anhaftende Schwefelsäure beseitigt.

Mehrfache Analysen gaben 1% C zu wenig. Ganz reines Material wurde erhalten durch Eintropfen der sehr konzentrierten wäßrigen Lösung des Sulfats (5 ccm) in reines Aceton (500 ccm), wobei schneeweiße Krystalle erhalten werden vom Schmp. 205°. Sie wurden bei 150° getrocknet.

0.1548 g Sbst.: 0.3253 g CO₂, 0.1006 g H₂O. — 0.3119 g Sbst.: 0.2377 g BaSO₄.

C₂₉H₃₈N₂.2H₂SO₄. Ber. C 57.01, H 6.95, H₂SO₄ 32.11.

Gef. » 57.31, » 7.27, » 31.29.

Die Substanz ist also das saure Sulfat; durch Ammoniak oder Soda liefert dasselbe die Base als zähe, halbfeste Masse. Es gibt, selbst wenn es schneeweiß ist, beim Kochen mit Alkohol eine grüne Lösung. Viel intensiver noch ist die Grünfärbung, wenn man aus dem Sulfat mit Ammoniak oder Natriumcarbonat die Base abscheidet, welche als zähe, halbfeste Masse herauskommt, sie in Eisessig löst und mit wenig Bleisuperoxyd erhitzt.

Es entstand daher die Vermutung, daß das Sulfat nicht einheitlich sei und vielleicht Sulfat der Leukobase des Brillantgrüns beigemischt enthalte. Grignard-Lösungen wirken nämlich mitunter auch als Reduktionsmittel, und es schien nicht ausgeschlossen, daß ein Teil des angewandten Brillantgrüns in die Leukobase übergegangen sei, Da über das Sulfat dieser Leukobase sich in der Literatur keine Angabe vorfindet, so haben wir die freie Leukobase mit Schwefelsäure verrieben, wobei aber Abscheidung eines Salzes nicht eintrat. Die Annahme einer Verunreinigung ist daher sehr unwahrscheinlich, zumal das Sulfat einen sehr scharfen Schmelzpunkt aufweist. Es scheint demnach, daß die Äthylgruppe unter Rückbildung von Brillantgrünbase abgespalten ist.

Das Sulfat wird durch Wasser dissoziiert, was daran zu ersehen ist, daß bei reichlichem Wasserzusatz eine milchige Trübung durch ausgeschiedene Base auftritt.

Das Jodhydrat fällt aus der Lösung der Base in Säure auf Zusatz von Jodkalium zuerst grün und schmierig aus, um nach einiger Zeit zu erstarren. Durch Waschen mit Aceton werden weiße Krystalle erhalten, die sich in Wasser und Alkohol mit grüner Farbe lösen. Schmp. 220–223°.

Das Brillantgrün reagiert auch mit Methylmagnesiumjodid und bildet eine braune, schmierige Base, die aber, weil sie keine krystallisierten Salze lieferte, nicht näher untersucht wurde.

Tetraäthylidiamido-triphenyl-propyl-methan.

Die Base wurde dargestellt durch Einwirkung einer Grignard-Lösung, bereitet aus 2.5 g Magnesium, 17 g Propyljodid und 100 ccm Äther absolut, auf 10 g Brillantgrün. Bei der gleichen Verarbeitung wie in der Äthylreihe, blieb als Äther-Rückstand eine braune, sirupöse Base, die ebenfalls in ein krystallisiertes Sulfat übergeführt werden konnte. Dasselbe ließ sich unter Anwendung von Aceton reinigen und schmolz bei 230°.

Bei 150° getrocknet, ergab, es folgende Werte:

0.1197 g Sbst.: 0.2553 g CO₂, 0.0793 g H₂O. — 0.1927 g Sbst.: 0.1392 g BaSO₄.

C₃₀H₄₀N₂·2H₂SO₄. Ber. C 57.66, H 7.11, H₂SO₄ 31.39.

Gef. » 58.17, » 7.41, » 30.38.

Die Werte stimmen wiederum am besten auf das saure Sulfat.

Die durch Ammoniak oder Soda daraus abgeschiedene Base ist, wie in der Äthylreihe, eine halbfeste Masse, die nicht krystallisiert werden konnte.