

0.1812 g Sbst.: 0.3444 g CO<sub>2</sub>, 0.0850 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 71.55, H 7.32.

Gef. » 71.59, » 7.20.

Die Base ist in Wasser fast unlöslich, wird aber von den üblichen organischen Lösungsmitteln, besonders von Chloroform, leicht aufgenommen. Ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist in der Kälte farblos, nimmt aber beim Erwärmen dieselbe grüne Färbung an, wie das  $\alpha$ -Coralydin.

Durch Oxydation mittels einer alkoholischen Jodlösung wird aus  $\beta$ -Coralydin dasselbe Dehydro-coralydin gebildet, wie aus  $\alpha$ -Coralydin. Wir verfuhren dabei ganz in der gleichen Weise, wie bei der  $\alpha$ -Base und erhielten ein gelbes Jodhydrat, das sich mit Dehydro-coralydinjodhydrat identisch erwies. Aus diesem bereiteten wir das Chlorhydrat und Nitrat, deren Schmelzpunkte ebenfalls mit denen der Dehydro-coralydin-Salze genau zusammenfielen.

	Dehydro-coralydin aus $\alpha$ -Coralydin	Dehydro-coralydin aus $\beta$ -Coralydin	Gemisch der beiden
Jodhydrat . . . . .	263°	264°	264°
Chlorhydrat . . . . .	230°	229—230°	229—229.5°
Nitrat . . . . .	278°	277°	277°

Aus der Identität ihrer Dehydrobasen folgt, daß  $\alpha$ - und  $\beta$ -Coralydin unter sich stereoisomer sind, und wahrscheinlich in derselben Beziehung zu einander stehen, wie die beiden inaktiven (Iso- und Meso-) Corydaline.

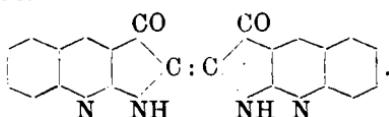
Genf, Organisches Laboratorium der Universität.

**355. O. Stark und F. Hoffmann: Zur Frage der Kondensationsfähigkeit der Methylgruppe im 2-Methyl-3-amino-chinolin.**

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 12. August 1913.)

Mit Hrn. cand. chem. Heß hatte der eine von uns vor Jahresfrist Versuche eingeleitet zur Synthesierung des noch nicht bekannten Chinolin-indigos:



Wir wollten diesen Körper, von der Acridinsäure, dem Analogon der Pbthalsäure, ausgehend, nach bekannten Methoden syntheti-

sieren. Kurz nach Beginn der Arbeit verschwand das Acridin aus dem Handel und konnte uns auch von großen Firmen nicht mehr beschafft werden.

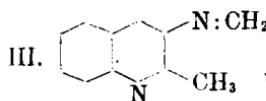
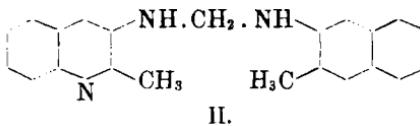
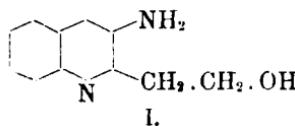
Die hier vorliegende Mitteilung<sup>1)</sup> sollte ursprünglich erst mit den Resultaten der eben genannten Versuche gemeinsam veröffentlicht werden, aus dem angegebenen Grunde schreite ich aber jetzt zu ihrer Publizierung.

Die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Methyl-chinoline und -Pyridine enthalten bekanntlich in der Methylgruppe labilen Wasserstoff. O. Stark<sup>2)</sup> hat das 2-Methyl-3-amino-chinolin dargestellt, also einen Körper, der die Methylgruppe in der genannten Stellung enthält.

Das Vorhandensein einer Aminogruppe in *ortho*-Stellung zu einer kondensationsfähigen Methyl-Gruppe legte den Gedanken nahe, daß 2-Methyl-3-amino-chinolin durch Kondensation in Chinolin-indol-Derivate überzuführen.

Es ist uns dies nicht gelungen; es hat sich vielmehr herausgestellt, daß die Kondensationsfähigkeit der Methylgruppe im 2-Methyl-3-amino-chinolin offenbar erloschen ist.

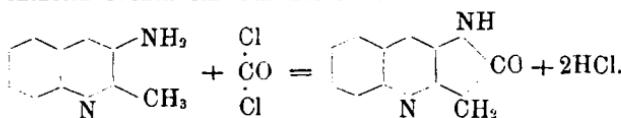
Bei der Kondensation mit Formaldehyd, die zu folgenden 3 Produkten



führen konnte, erhielten wir unter wechselnden Bedingungen stets den Körper der Formel III, während das vermutlich in ein Indolderivat überführbare Alkin der Formel I nicht erhältbar war.

Die Bildung von Körpern der Formeln II und III sollte sich eigentlich durch Gegenwart starker, wäßriger Mineralsäuren und einen Überschuß von Formaldehyd vermeiden lassen, zumal die Schiffschen Basen durch wäßrige Mineralsäuren wieder zerlegbar sind.

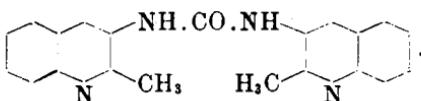
Wir hofften dann durch Einwirkung von Phosgen auf 2-Methyl-3-amino-chinolin eventl. ein Oxindol erhalten zu können:



<sup>1)</sup> Vergl. Dissertation von F. Hoffmann, Kiel 1910.

<sup>2)</sup> B. 40, 3428 [1907].

Unter den wechselndsten Bedingungen erhielten wir stets denselben Körper: *Dichinaldin-harnstoff*:



Trotz der großen Tendenz zur Bildung des Fünfringes konnte die Einwirkung auch bei Gegenwart von Salzsäure-Bindern und großer Phosgen-Überschüsse nicht anders geleitet werden.

Um uns allgemeiner darüber zu orientieren, ob im 2-Methyl-3-amino-chinolin die Methylgruppe noch kondensationsfähig sei oder nicht, haben wir dann einige andre, sonst leicht Ringschluß liefernde Reaktionen ausprobiert:

Aminogruppen in *ortho*-Stellung zu labilen Wasserstoff enthaltenden Methyl- oder Methylengruppen führen beim Diazotieren leicht zu Ringschluß.

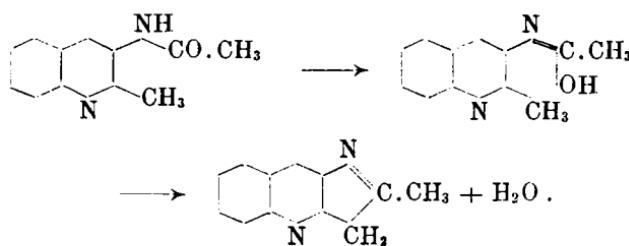
So sind Störmer und Fink<sup>1)</sup> und v. Wichmann<sup>2)</sup> leicht durch Diazotieren zu Cinnolinderivaten gelangt:

Das 2-Methyl-3-amino-chinolin lieferte keinen Ringschluß, sondern eine normale Diazoniumlösung, aus der durch Kuppeln mit Anilin eine schön krystallisierende Diazoamidoverbindung erhalten werden konnte.

Die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe in  $\alpha$ -Stellung des Chinolins ist wohl bedingt durch die Nachbarschaft der negativen Gruppe  $>C = N-$ . Durch die positive Aminogruppe in *ortho*-Stellung wird jedoch der Einfluß dieser negativen Gruppe und damit die Kondensationsfähigkeit stark herabgedrückt.

Durch Acetylieren lässt sich aber der basische und somit positive Charakter der Aminogruppe wirksam abschwächen.

In dieser Erwagung wurde versucht, ob es nicht möglich wäre, aus dem 2-Methyl-3-acetylarnino-chinolin durch einfache Wasserabspaltung ein Chinolin-methylindol-Derivat zu erhalten nach folgendem Reaktionsverlauf:



<sup>1)</sup> B. 42, 3115 [1909]. <sup>2)</sup> B. 17, 712 [1884].

Dieser Versuch erschien um so aussichtsreicher, da ein ähnlicher Ringschluß, wie Pictet bei seinen Laudanosin<sup>1)</sup> und Papaverin-Synthesen gezeigt hat, leicht durchführbar ist. Voraussetzung war nur, daß die Methylgruppe in  $\alpha$ -Stellung nach Acetylierung der Amino-gruppe tatsächlich ihre Reaktionsfähigkeit wieder erhalten hat. Auch bei diesen Versuchen erwies sich die Methylgruppe nicht kondensationsfähig.

Es ist aus unseren Versuchen eines jedenfalls ersichtlich, daß im 2-Methyl-3-amino-chinolin die Kondensationsfähigkeit der Methylgruppe zum mindesten sehr stark herabgedrückt ist.

### Experimentelles.

#### Kondensation von 2-Methyl-3-amino-chinolin mit Formaldehyd: Schiff'sche Base, $C_{11}H_{10}N_2$ .

2 g Amino-chinaldin<sup>2)</sup> wurden in 10 ccm konzentrierter Salzsäure und 100 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe von 4 ccm Formaldehydlösung (30-proz.)  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 12-stündigem Stehen wurde das gebildete gelbe, salzaure Salz abfiltriert. Der in Wasser sehr schwer lösliche Körper wurde mit viel überschüssiger 2-n. Natronlauge ange-rührt und 4 Stunden stehen gelassen, wobei er allmählich farblos wurde. Nach Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen bei  $100^\circ$  zeigte er einen Schmp.  $193-194^\circ$ , der durch 3-maliges Umkristallisieren aus Benzol auf  $204-205^\circ$  stieg. Ausbeute 87 %.

Die Verbindung war leicht löslich in warmem Alkohol, Chloroform, Eis-essig, schwerer in Benzol, Toluol und Ligroin, unlöslich in Äther und Wasser.

0.1281 g Sbst.: 0.3610 g  $CO_2$ , 0.0736 g  $H_2O$ . — 0.1246 g Sbst.: 0.3528 g  $CO_2$ , 0.0732 g  $H_2O$ . — 0.1063 g Sbst.: 15.5 ccm N ( $21^\circ$ , 756 mm).

$C_{11}H_{10}N_2$ . Ber. C 77.19, H 5.83, N 16.60.  
Gef. » 76.84, 77.22, » 6.42, 6.57, » 16.50.

Die Molekulargewichts-Bestimmung erfolgte im Beckmannschen Apparat mit Chloroform als Lösungsmittel. Chloroform: 60 g.

0.1954 g Sbst.: 0.07° Temperaturerhöhung.

$C_{11}H_{10}N_2$ . Ber. Mol.-Gew. 170. Gef. 167.0.

Obwohl monomolekular, addiert die Schiff'sche Base keine Blausäure<sup>3)</sup>.

Salzaures Salz,  $C_{11}H_{11}N_2Cl$ . Reine Base wurde in der ausreichenden Menge verdünnter Salzsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Beim Erkalten schied sich das salzaure Salz als gelblicher Krystallbrei ab. Unter dem Mikroskop erkennt man prismatische Nadeln. Schmp.  $210-211^\circ$ . Löslichkeit: in kaltem Wasser schwer, in verdünnter Salzsäure leichter löslich.

<sup>1)</sup> B. 42, 1986 [1909].

<sup>2)</sup> Darstellung nach Stark, B. 40, 3427 [1907].

<sup>3)</sup> Vergl. Dissertation von F. Hoffmann, Kiel 1910, II, S. 31, 43.

0.2246 g Sbst.: 0.1172 g AgCl.

$C_{11}H_{11}N_2Cl$ . Ber. Cl 17.18. Gef. Cl 17.14.

Platinchlorwasserstoffsäures Salz,  $(C_{11}H_{10}N_2)H_2PtCl_6$ . 1 g Base wurde in 30 ccm Wasser unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure unter Erwärmen gelöst. Nach Versetzen der Lösung mit einem Überschuß von Platinchlorwasserstoffsäure schied sich das Salz beim Erkalten in gelben Nadeln ab. Schmp. 234–235°.

0.1421 g Sbst.: 0.0370 g Pt.

$(C_{11}H_{10}N_2)H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 25.46. Gef. Pt 26.04.

#### Spaltung der Schiffsschen Base.

1 g Substanz wurde mit 50 ccm Wasser und 10 ccm konzentrierter Salzsäure in Lösung gebracht und die Lösung zur Hälfte abdestilliert. Das Destillat roch nach Formaldehyd, reduzierte Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung. Beim Verdünnen des Kolbeninhaltes trat die für die verdünnten sauren Lösungen des Aminochinaldins so charakteristische Fluorescenz auf<sup>1)</sup>). Aus dieser Lösung konnte viel unveränderte Schiffssche Base neben wenig Aminochinaldin isoliert werden.

#### Kondensation von Amino-chinaldin mit Phosgen: Dichinaldin-harnstoff, $C_{21}H_{18}N_4O$ .

3 g Amino-chinaldin wurden in trocknem Toluol gelöst, mit 30 g einer Toluollösung versetzt, die 20 % Phosgen enthielt.

Nach zweitägigem Stehen in gut verschlossener Flasche wurde das Reaktionsgemisch, das zu einer Gallerte erstarrt war, abgenutscht. Die abgesaugte, getrocknete Masse wurde mit 2-n. Natronlauge 1½ Stunden auf dem Wasserbade digeriert und nach Filtrieren und Auswaschen aus viel heißem Alkohol umkristallisiert, wobei 2 g reiner Dichinaldin-harnstoff vom Schmp. 278° erhalten wurde. Die Verbindung war löslich in Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in den sonst üblichen Solvenzien.

0.1502 g Sbst.: 0.3984 g CO<sub>2</sub>, 0.0728 g H<sub>2</sub>O. — 0.1890 g Sbst.: 26.4 ccm N (21°, 777 mm).

$C_{21}H_{18}N_4O$ . Ber. C 73.68, H 5.26, N 16.36.

Gef. ▶ 73.34, ▶ 5.42, ▶ 16.30.

Salzaures Salz:  $C_{21}H_{18}N_4O + 2HCl$ . Dichinaldin-harnstoff wurde in verdünnter 5-n. Salzsäure unter Erwärmen gelöst. Beim Erkalten wurden schwach gelbliche Nadelchen erhalten, die nach Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure den Schmp. 232–233° zeigten. Der Körper war in verdünnter Salzsäure und heißem Alkohol löslich.

0.1842 g Sbst.: 0.1282 g AgCl.

$C_{21}H_{18}N_4O + 2HCl$ . Ber. Cl 17.59. Gef. Cl 17.21.

<sup>1)</sup> Stark, B. 40, 3434 [1907].

### Diazotierung des Amino-chinaldins.

3 g Aminochinaldin wurden in 20 g verdünnter Schwefelsäure gelöst und unter Eiskühlung 1 Mol. 1.2 g reines Natriumnitrit zugegeben. Nach 10 Minuten wurde mit Natriumbicarbonat neutralisiert und die gelbliche Ausscheidung mit Äther aufgenommen. Aus dem Äther krystallisierte nach Trocknen und Einengen ein rotes Krystallpulver, das bei 105—115° sehr unscharf schmolz. Es änderte seine Eigenschaften beim Umkristallisieren aus Benzol und Ligroin, aber andauernd. Proben des rohen, ungereinigten Produktes, wie spätere Kristallisationen aus Benzol lieferten wechselnde Analysenwerte, aus denen nichts zu entnehmen war.

### Chinaldin-diazoaminobenzol, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>.

3 g Aminochinaldin wurden in 50 ccm Wasser unter Zusatz von 2½ Mol. Salzsäure gelöst. Die Lösung wurde unter Eiskühlung mit 1 Mol. Natriumnitrit (1.2 g) diazotiert. Zu der Diazoniumlösung wurde dann eine Lösung von 1.6 g Anilin in 25 ccm 0.64 g Salzsäure enthaltendem Wasser zugegeben und nach Umschütteln das Reaktionsgemisch mit 7—10 g Natriumacetat versetzt. Hierbei schied sich das Chinaldindiazoaminobenzol als reiner, gelber krystallinischer Niederschlag ab. Die abgenutzte, ausgewaschene, durch Auspressen von Wasser möglichst befreite Masse wurde sofort in 70—80° heißem Ligroin gelöst und die Lösung durch Filtrieren durch doppeltes Filter von suspendiertem Wasser befreit.

Beim Erkalten schied sich der Körper in gelben Krystallen vom Schmp. 158° ab.

Er war löslich: sehr leicht in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, Benzol, Toluol, Chloroform, Essigäther; leicht löslich in Ligroin, schwer oder unlöslich in Wasser.

0.1832 g Sbst.: 0.3558 g CO<sub>2</sub>, 0.0642 g H<sub>2</sub>O. — 0.2304 g Sbst.: 41 ccm N (18°, 770 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 73.28, H 5.35, N 21.27.

Gef. » 72.85, » 5.39, » 21.28.

Aus der Diazoaminoverbindung ließ sich durch Umlagerung in bekannter Weise ein Aminoazokörper erhalten, der in rotgelben, prächtig schillernden Krystallen vom Schmp. 98—99° aus Petroläther kristallisierte.

Auffällig war der niedrige Schmelzpunkt des Produktes, da im allgemeinen Diazoaminoverbindungen niedriger schmelzen als Aminoazokörper.

0.1242 g Sbst.: 0.3358 g CO<sub>2</sub>, 0.0676 g H<sub>2</sub>O. — 0.1214 g Sbst.: 23 ccm N (24°, 766.1 mm).

$C_{16}H_{14}N_1$ . Ber. C 73.29, H 5.35, N 21.37.

Gef. » 73.74, » 6.08, » 21.44.

Über die vergeblichen Versuche, Ringschließung beim 2-Methyl-3-amino-chinolin zu erreichen, siehe die Dissertation von F. Hoffmann, loc. cit.

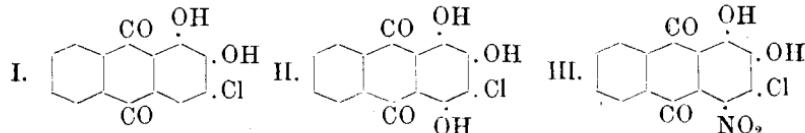
**356. Gustav Heller: Über den Ersatz der Sulfogruppe durch Halogen bei Oxy-anthrachinon-sulfosäuren.**

[Mitteil. a. d. Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 9. August 1913).

Da in letzter Zeit die von W. Kelbe herrührende Reaktion<sup>1)</sup>, bestehend in dem Ersatz der Sulfogruppe durch Halogen, in der Anthrachinonreihe verschiedentlich angewandt worden ist<sup>2)</sup>, so möge auf die D. R.-P. 77179 und 78642 hingewiesen werden, in denen diese Umsetzung zuerst von mir in der Technik auf die  $\beta$ -Sulfosäure des Alizarins und verwandte Substanzen übertragen wurde und gute Resultate gab. Es wird so ein einheitliches Chlor- und Brom-alizarin gewonnen, während die bisher beschriebenen Substanzen<sup>3)</sup> dies vielleicht nicht sind.

$\beta$ -Chlor-alizarin von der Formel I geht bei der Einwirkung von



Nitriersäure in schwefelsaurer Lösung in Chlor-purpurin (II) über, ähnlich wie sich Purpurin-sulfosäure aus Alizarin-sulfosäure unter gleichen Bedingungen bildet (vergl. D. R.-P. 84774). Nitriert man aber in Eisessiglösung mit Salpetersäure, so bildet sich  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -chlor-alizarin (III), dessen Konstitution sich aus der Überführbarkeit in Phthaläsäure ergibt. Durch den Eintritt der negativen Gruppen in einen Benzolkern erlangt die in  $\alpha$ -Stellung befindliche Nitrogruppe eine ähnliche Beweglichkeit wie das Chlor im Pikrylchlorid und tauscht sich sehr leicht in soda-alkalischer Lösung gegen basische Reste aus. Die Reaktion verläuft aber nicht glatt; es scheint zum Teil noch mehr Anilin in das Molekül einzutreten.

<sup>1)</sup> B. 15, 39 [1882]; 16, 617 [1883].

<sup>2)</sup> D. R.-P. 97287, 205195, 205913, 214150, 214714; A. 381, 2 [1911]; B. 46, 1066 [1913].

<sup>3)</sup> s. Beilstein, Bd. III, S. 422 und Ergänzungsband.