

241. Günter Scheibe und Ernst Roßner:

Über im Pyridinkern verknüpfte Di- und Trichinolyl-methane.

I. Mitteilung: *symm.* Tri-chinolyl-2-methan.

[Aus dem Biochemischen Institut der Düsseldorfer Akademie für Medizin und dem Chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. September 1920).

Verbindungen, die zwei und drei Pyridin- oder Chinolinkerne durch eine Methen- bzw. Methingruppe verknüpft enthalten, sind bisher in der Pyridin-Reihe gar nicht, in der Chinolin-Reihe nur solche mit Sicherheit bekannt, bei denen die Verknüpfung über den Benzolkern führt¹⁾. Dagegen spielen die im Pyridinkern verknüpften Dichinolyl-methane als hypothetische Muttersubstanzen der Cyanine, Isocyanine, Pseudoisocyanine²⁾ und des Chinolinrots eine Rolle. Ferner liegt wahrscheinlich dem blauen Farbstoff von Konrad und Limpach³⁾ ein Trichinolyl-methan zugrunde. Da diese Körperklasse aber auch für sich, besonders für die Aufklärung der Spektrochemie der genannten Farbstoffe erhebliches Interesse besaß, wurde die Synthese versucht.

Sie gelang auf einem einfachen Wege. Daß in 2- oder 4-Stellung halogensubstituierte Chinoline leicht mit Aminen, und in 2- oder 4-Stellung methyl-substituierte Chinoline mit Aldehyden unter Chlorwasserstoff- bzw. Wasser-Abspaltung zu reagieren vermögen, ist bekannt. Es zeigte sich nun, daß halogen- mit methyl-substituierten Chinolinen ganz allgemein unter Chlorwasserstoff-Abspaltung reagieren, wenn die Substituenten in 2- oder 4-Stellung sitzen. Auf diese Weise lassen sich eine große Anzahl im Pyridinkern verknüpfter Chinolyl-methane aufbauen. Auch auf das Pyridin selbst läßt sich die Reaktion übertragen; allerdings verläuft sie hier, wie es scheint, weniger glatt.

Zunächst wurde die Reaktion zwischen 2-Chlor-chinolin und Chinaldin näher untersucht. Erhitzt man gleiche Moleküle unter Zusatz von Chinaldin-Chlorhydrat, so fängt die Flüssigkeit bei 170° an rotbraun zu werden und erstarrt, nachdem sie 30 Min. auf 220° gehalten worden ist, nach dem Erkalten krystallinisch. Löst man nun in Alkohol, macht alkalisch und treibt mit Wasserdampf etwa unverändert gebliebenes Ausgangsmaterial ab, so hinterbleibt ein rotbraunes Harz, das sich in Äther und Benzol löst. Dieser Lösung entzieht verdünnte Säure nacheinander zwei Produkte von deutlich verschiedener Basizität. Das stärker basische gibt mit der Säure einen weinroten Farbstoff, der aber durch Überschuß entfärbt wird⁴⁾, während

¹⁾ B. 24, 1606 [1891].

²⁾ Über die Nomenklatur vergl. O. Fischer und G. Scheibe, J. pr. [2] 100, 88 [1920]; weitere Literatur J. pr. [2] 98, 204 [1918].

³⁾ B. 20, 957 [1887]. ⁴⁾ Dies Produkt ist das *symm.* Di-chinolyl-2-methan.

das schwächer basische auch in starker Säure seine rote Farbe behält. Wendet man 2 Mol. Chlor-chinolin auf 1 Mol. Chinaldin an und erhitzt bis zum Siedepunkt des Chinaldins, so tritt plötzlich ein lebhaftes Aufsieden ein, und die Masse erstarrt zu einem grünglänzenden Harz. Dieses enthält nur noch den zweiten, schwächer basischen Körper, der ebenso, wie oben angegeben, isoliert werden kann. Ausbeute 70 % der Theorie an reiner Substanz. Aus Alkohol, Benzol, Äther, Aceton und Pyridin erhält man ihn beim Umkrystallisieren in feinen gebogenen Nadeln von schwach rötlicher Farbe, die beim längeren Liegen rein weiß werden. Er enthält kein Chlor mehr, und die Kondensationsfähigkeit der 2-Methylgruppe des Chinaldins ist verschwunden. Beim Auflösen in konz. Salzsäure und Verdünnen mit wenig Wasser scheidet sich das salzsaure Salz in grünschillernden Prismen aus. Dieses enthält auf drei Chinolinkerne 2 Mol. Salzsäure. Zers.-Pkt. ca. 300°.

0.1068 g Sbst.: 0.0654 g AgCl. — 0.1221 g Sbst.: 0.0744 g AgCl.

$C_{28}H_{21}N_3Cl_2$. Ber. Cl 15.08. Gef. Cl 15.15, 15.07.

Durch Auflösen der Base in heißem Alkohol und Zugeben von heißer, alkoholischer Pikrinsäure-Lösung erhält man ein in braunroten Prismen mit grünlichem Oberflächenglanz krystallisierendes Pikrat vom gleichen Typus. Zers.-Pkt. 212°.

5.506 mg¹⁾ Sbst.: 0.727 ccm N (18°, 731 mm).

$C_{40}H_{25}N_9O_{14}$. Ber. N 14.74. Gef. N 14.90.

Ferner läßt sich auf analoge Weise ein gut krystallisierendes Perchlorat erhalten. Zers.-Pkt. 242°.

Es ist also sehr wahrscheinlich, daß der basische Körper durch Reaktion der 2-Methylgruppe des Chinaldins mit 2 2-Chlor-chinolin-Molekülen unter Austritt von 2 Mol. Chlorwasserstoff entstanden ist. Die Analyse der Base selbst und die Molekulargewichts-Bestimmung bestätigen die Auffassung. Auch die Struktur ist durch die Entstehungsweise klargelegt und entspricht einem *symm.* Tri-chinoly-2-methan (I.).

4.009 mg Sbst.: 12.411 mg CO₂, 1.791 mg H₂O. — 0.1352 g Sbst.: 0.4204 g CO₂, 0.0559 g H₂O. — 5.438 mg Sbst.: 0.5223 ccm N (21°, 730 mm). — 0.1230 g Sbst.: 11.45 ccm N (740 mm, 14°).

$C_{28}H_{19}N_3$. Ber. C 84.60, H 4.82, N 10.58.

Gef. » 84.42, 84.79, » 5.00, 4.64, » 10.72, 10.78.

Molekulargewichts-Bestimmung nach der Siedemethode in Pyridinlösung.
Ber. 397. Gef. 389, 400.

Bei der Schmelzpunktsbestimmung rötet sich die Base bei 160° und schmilzt unscharf bei 199—200°. Die weißen Nadeln sind nach

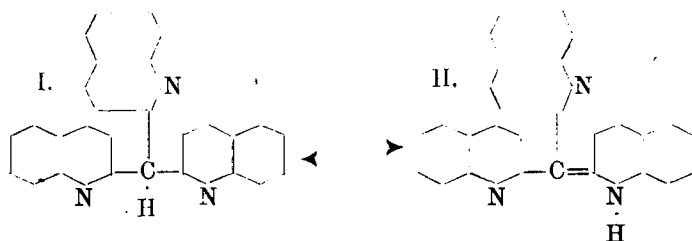
¹⁾ Die Mikroanalysen wurden nach Pregl ausgeführt.

feinem Pulvern in Alkohol farblos löslich, doch färbt sich die Lösung beim Erwärmen rasch gelbrot. Die Farbe wird noch verstärkt durch geringen Alkalizusatz. Auch Pyridin löst gelbrot. Dampft man diese Lösungen ein, so erhält man immer wieder die ursprünglichen weißen Nadeln. Dies deutet auf ein Gleichgewicht zwischen einer gefärbten und einer farblosen Modifikation. Dies wird noch wahrscheinlicher durch die Absorptionserscheinungen, die die farbige Lösung zeigt. Es treten zwei Absorptionsbanden mit Maximum bei ca. 523 und 487 μ auf. Dieselben Absorptionsstreifen, jedoch bedeutend intensiver, erhält man, wenn man die Lösung der Base mit sehr wenig Säure versetzt. Nach Zusatz von mehr Säure verschwinden die beiden Streifen in einen breiten, der auch durch Überschuß von Säure nicht mehr verändert wird. Gibt man nun in diese Lösung wenig Äther und übersättigt dann noch rasch mit Kali, so scheidet sich die Base in der intensiv ziegelroten Form ab und ist nach dem Verjagen des Äthers in mikroskopischen, zu Warzen vereinigten Blättchen erhältlich. Umkrystallisieren läßt sie sich nicht, vielmehr geht sie dabei immer in die weiße Form über. Auch ganz aschefrei ist sie nicht zu erhalten, doch ist der geringe Gehalt von 0.5 % und weniger sicher nicht auf eine chemische Bindung mit dem Kali zurückzuführen. Die Analyse ergibt die gleiche Zusammensetzung wie die weiße Base.

0.1091 g Sbst.: 9.8 ccm N (16°, 756 mm).

$C_{28}H_{19}N_3$. Ber. N 10.58. Gef. N 10.56.

Auch der Schmelzpunkt sowie die Mischprobe ergeben keine merkliche Differenz, da eben in der Nähe des Schmelzpunktes, wie aus der Verfärbung schon zu entnehmen ist, nur die rote Form beständig ist. Berücksichtigt man noch, daß die rote Form beim Liegen im Verlauf einiger Wochen in die weiße Form übergeht, so sieht man, daß es sich um einen typischen Fall von Desmotropie handelt. Formel I und II entsprechen der weißen und der roten Form. Der Übergang der einen Form in die andere ist hier besonders schön am Farbwechsel zu erkennen.



Die rote Form enthält nach dieser Formel denselben Chromophor

wie das Pseudoisocyanin¹⁾, und ihre Lösungen weisen tatsächlich ein sehr ähnliches Spektrum auf.

Es lag nun nahe, den Wasserstoff des sekundären Stickstoff-Atoms festzulegen bezw. nachzuweisen. Durch die schwach saure Eigenschaft dieses Wasserstoff-Atoms, wie sie auch aus der Beständigkeit der roten Form bei Gegenwart von Alkali hervorgeht, wird dies jedoch sehr erschwert. Ein ähnliches Verhalten eines sekundären Amins kennt man beim Indol²⁾.

Behandelt man die Base mit überschüssigem Jodmethyl im Wasserbad-Schießofen, so erhält man aus 1 g 1.15 g dunkelrote Prismen, die bei 245° unscharf schmelzen und 1 Atom Jod enthalten.

0.1440 g Sbst.: 0.0634 g AgJ.

$C_{29}H_{22}N_3J$. Ber. J 23.54. Gef. J 23.69.

Beim Schmelzen entweicht Jodmethyl, und auch beim Behandeln mit Alkali wird die ursprüngliche Base zurückerhalten. Erhitzt man mit Jodmethyl und Alkohol 36 Stunden im Wasserbad-Schießofen, so erhält man bräunliche, derbe Krystalle, die drei Atome Jod enthalten und unscharf bei 300° schmelzen.

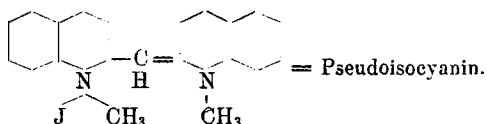
0.1887 g Sbst.: 0.1634 g AgJ.

$C_{31}H_{28}N_3J_3$. Ber. J 46.25. Gef. J 46.81.

Diese lassen sich ebensowenig, wie das obige Jodmethylat umkrystallisieren. Auch hieraus läßt sich die methylierte Base nicht gewinnen. Auch einer Acetylierung auf gewöhnlichem Wege ist das Amin-Wasserstoffatom nicht zugänglich.

Versucht man ein Nitrosamin zu gewinnen, indem man die Base in Eisessig löst und Natriumnitrit-Lösung zusetzt, so scheidet sich ein farbloser Körper ab, der aus Pyridin-Lösung mit Äther in weißen Nadeln gefällt wird und den Zers.-Pkt. 192° besitzt. Merkwürdigerweise erhält man scheinbar denselben Körper, wenn man die alkoholisch-wäßrige Suspension des Trichinoly-methans mit Salpetersäure versetzt. Es tritt Entfärbung ein, und es fällt ein kristallinischer Niederschlag vom Zers.-Pkt. 189° aus mit denselben Eigenschaften. Aus 0.31 g werden 0.34 g erhalten. In konzentrierter Schwefelsäure ist der Körper mit grüner Farbe löslich, beim Ver-

¹⁾ J. pr. [2] 100, 86 [1920]:



²⁾ B. 43, 3520 [1910].

dünnen mit Wasser kommt die Farbe des Trichinoly-methans in verdünnten Säuren wieder zum Vorschein.

0.1076 g Sbst.: 12.05 ccm N (738 mm, 23°). — 0.0793 g Sbst.: 8.75 ccm N (21°, 745 mm). — 0.1147 g Sbst.: 12.7 ccm N (23°, 739 mm).

$C_{28}H_{18}N_4O_2$. Ber. N 12.64 Gef. N 12.54, 12.56, 12.42

Der Körper ist sehr zersetzlich, insbesondere am Licht färbt er sich rasch bräunlich. Vielleicht liegt ein am Methan-Kohlenstoffatom nitriertes Produkt vor. Daß auch salpetrige Säure nitrierend wirken kann, ist bekannt.

Beim Trichinoly-methan stößt also die Festlegung des beweglichen Wasserstoff-Atoms am sek. Stickstoff auf Schwierigkeiten. Die Versuche sollen deshalb am Dichinoly-methan, bei dem die Verhältnisse günstiger liegen und über das in einer weiteren Mitteilung berichtet wird, fortgesetzt werden. Dagegen gelingt es, das Wasserstoffatom am Zentralkohlenstoff festzulegen. Durch Oxydation mit gelinde wirkenden Mitteln, z. B. Wasserstoffsuperoxyd, erhält man ein in weißen Nadeln krystallisierendes Produkt vom Schmp. 168°. In guter Ausbeute gewinnt man es durch Lösen des Trichinoly-methans in Alkohol, Zusatz von Spuren Säure und Stehenlassen bis zur Entfärbung. Meist kommen so schon prismatische, farblose Krystalle, deren Menge durch allmählichen Wasserzusatz vermehrt werden kann.

0.1288 g Sbst.: 0.3827 g CO_2 , 0.0525 g H_2O . — 8.606 mg Sbst.: 0.7605 ccm N (16°, 745 mm). — 0.1314 g Sbst.: 11.9 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{28}H_{18}N_4O$. Ber. C 81.33, H 4.63, N 10.17.

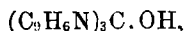
Gef. » 81.06, » 4.56, » 10.14, 10.34.

Die Substanz ist kaum mehr basisch, löst sich nicht in verdünnten Säuren und gibt mit ihnen keine Färbung. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit schwach blauer Fluorescenz, während das Trichinoly-methan mit starker, himmelblauer Fluorescenz in Lösung geht. Kocht man die Lösung, so tritt starke, gelbgrüne Fluorescenz auf. Ein Jodmethylat gibt die Substanz im Schießrohr nicht, dagegen ein Pikrat mit einem Molekül Säure auf drei Chinolinkerne.

0.0973 g Sbst.: 11.3 ccm N (22°, 744 mm).

$C_{34}H_{22}N_6O_8$. Ber. N 13.08. Gef. N 13.16.

Die Verbindung dürfte also Tri-chinoly-1-carbinol,



sein.

Wir haben in den Formeln I und II Leukobase und Farbbase vor uns, die ineinander durch Platzwechsel eines Wasserstoffatoms übergehen können unter Bildung und Lösung einer chinoiden Bindung. Ferner bildet sich aus der Farbbase durch Anlagerung von

1 Mol. Säure ein Farbsalz mit den wesentlichen Eigenschaften der Farbbase, während die Anlagerung von 2 Mol. Säure eine Änderung des Farbcharakters bedingt. Da das Verhalten dieser Farbstoffe Ähnlichkeiten und Verschiedenheiten mit den Triphenyl-methan-Farbstoffen aufweist, soll eine eingehende Untersuchung der Spektren vorgenommen werden, um vielleicht auch auf diesem Wege etwas Klarheit in das noch nicht völlig gelöste Problem der Konstitution dieser wichtigen Farbstoffklasse zu bringen.

242. Edmund O. von Lippmann:
Kleinere pflanzenchemische Mitteilungen.

(Eingegangen am 22. September 1920.)

1. Auftreten von Malonsäure bei einem Gärungsvorgange.

Infolge Betriebsstörung blieb in einer Zuckerraffinerie der Inhalt eines mit Absüßwasser von hoher Reinheit gefüllten größeren Sammelgefäßes längere Zeit unverarbeitet stehen und kühlte allmählich auf Fabriktemperatur und schließlich auch noch weiter ab; zur Vorsicht war ihm seitens des Siedemeisters gleich anfangs eine ziemliche Menge reines klares Kalkwasser zugesetzt worden. Wie nicht anders zu erwarten, trat alsbald stürmische Gärung ein, die gleich von Beginn an einen starken Geruch nach Essigsäure verbreitete. Nach einer Reihe von Tagen hatte sich dann die Oberfläche mit einer dicken weißen Schicht von solcher Festigkeit bedeckt, daß man sie in Stücken ausstechen und abheben konnte; sie bestand, laut Untersuchung von sachverständiger Seite, aus einem Gemische der verschiedensten Gärungserreger, unter denen Kahlhefen, Schimmelpilze und Bakterien überwogen, z. T. solche, die wie *Leucorostoc mesenteroides* dextran-artige Schleimmassen ausscheiden. Die Wände und den Boden des Gefäßes bedeckte ein schmieriger gelblicher Absatz, z. T. auch ein sandiger Gries; die Flüssigkeit jedoch hatte sich schließlich völlig geklärt, war kaum gefärbt, reagierte kaum sauer und verbreitete auch einen mehr esterartigen als sauren, keineswegs unangenehmen Geruch. Durch Zufall schloß die oberflächliche Deckschicht die Reste eines alten, vielfach zerrissenen Filtriertuches ein, und an die langen, in die Flüssigkeit herabhängenden Fasern hatten sich sehr schön ausgebildete, glänzende weiße, flache Krystalle angesetzt, die sie wie Fransen beschwerten und herabzogen; sie erwiesen sich als Calciumsalz einer organischen Säure.

Versuche, diese durch mineralische Säuren unmittelbar abzuscheiden, mißlangen, da Zersetzung eintrat. Das in der Kälte fast