

nen Weise noch eine kleine Menge Benzyl-pyridon-imid erhalten werden.

α -Monobenzylamino-pyridin (VIII)

Die ätherische Lösung der mit Soda ausfällbaren Basen hinterließ nach dem Trocknen mit Bariumoxyd und Abdampfen des Äthers einen krystallinischen Rückstand. Die Krystalle wurden erst aus Benzol durch Ausfällen mit Petroläther, dann aus heißem Benzol umkrystallisiert. Es schieden sich flache Prismen vom Schmp. 93—94° aus.

0.1820 g Sbst.: 0.5234 g CO₂, 0.1090 g H₂O.

C₁₂H₁₁N₂. Ber. C 78.26, H 6.52.

Gef. » 78.47, » 6.65.

Der Zusammensetzung und den anderen Eigenschaften nach liegt also hier das dem Benzyl-pyridon-imid isomere α -Benzylamino-pyridin vor. Es ist an der Luft ziemlich beständig, löst sich in verd. Mineralsäuren auf und wird aus diesen Lösungen durch Soda wieder ausgefällt.

Auf Zusatz von Platinchlorid zur chlorwasserstoffsäuren Lösung der Base tritt zunächst Trübung ein, und dann bilden sich langsam rotè, krystallinische Drusen des Chloroplatinats, welche bei 175° schmelzen.

0.2500 g Sbst.: 0.0622 g Pt.

(C₁₂H₁₂N₂,HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 25.09. Gef. Pt 24.88.

101. A. E. Tschitschibabin: Über die Einwirkung von Methyljodid auf α - und γ -Amino-chinolin.

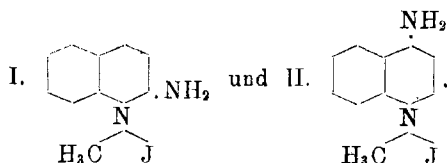
(Eingegangen am 12 Februar 1921).

Nach Abschluß der voranstehend abgedruckten Untersuchung habe ich gefunden, daß in der Literatur bereits Veröffentlichungen über die Einwirkung von Jodmethyl auf α - und γ -Amino-chinolin vorliegen, die von A. Claus und seinen Schülern herrühren¹⁾. Dasselbe Produkt, welches von Claus und Schaller bei direkter Einwirkung von Methyljodid auf das α -Amino-chinolin erhalten worden ist, wurde außerdem schon früher von Röser²⁾ durch Einwirkung von Ammoniak auf das Jodmethyolat des α -Jod-chinolins dargestellt.

Den Einwirkungsprodukten von Methyljodid auf α - und γ -Amino-chinolin haben die genannten Forscher die Struktur der gewöhnlichen Jodmethyleate zugeschrieben:

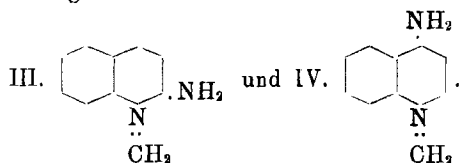
¹⁾ Claus und Frobenius, J. pr. [2] 56, 181 [1897]; Claus und Schaller, *ibid.*, S. 204.

²⁾ Röser, A. 282, 373 [1894].



Für die Substanzen, welche sich aus diesen »Jodmethylenen« bei der Einwirkung von Alkalien oder von Silberoxyd bilden, hat Roser die Struktur der echten Ammoniumbasen angegeben, obwohl ihm bereits einige ungewöhnliche Eigenschaften dieser »Ammoniumbasen«, namentlich ihre verhältnismäßig schwache Basizität, ihre geringe Löslichkeit in Wasser und ihre große Beständigkeit im Vergleich mit anderen Chinoliniumbasen, nicht entgangen sind.

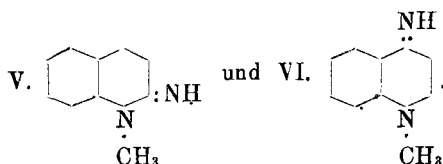
Dieselbe Struktur hat anfänglich auch Claus diesen Basen zugeschrieben; doch hat er bei weiterer Untersuchung bemerkt, daß das Einwirkungsprodukt von Methyljodid auf das γ -Amino-chinolin mit Silberoxyd stark alkalische Lösungen gibt, aus welchen man mit Äther nichts extrahieren kann, während nach voraufgehendem Zusatz von Alkali der Äther in großer Menge eine ölige Base aufnimmt. Dagegen gibt das Einwirkungsprodukt vom Silberoxyd auf das »Jodmethylat« des α -Amino-chinolins an den Äther sofort große Mengen einer Base ab. Diese Verschiedenheit im Verhalten der beiden Basen führte Claus und Schaller zur Überzeugung, daß beim γ -Amino-chinolin nur die durch Äther nicht zu extrahierende Base eine echte Ammoniumbase ist, und daß bei der Einwirkung von Ätzalkalien eine andere, in Äther lösliche Base gebildet wird. Der letzteren Base, wie auch derjenigen, welche sich direkt aus dem »Jodmethylat« des α -Amino-chinolins bei der Einwirkung von Silberoxyd bildet, gab Claus die bei ihm so beliebte Struktur der Alkylidenbasen, d. h. er nahm — jedoch ohne irgendwelche analytische Belege — an, daß diese Basen unter Abspaltung einer Molekel Wasser, und zwar aus dem Hydroxyl der Ammoniumbase und einem Wasserstoffatom des Methyls, entstehen. Dementsprechend sollen diese Basen nach Claus die folgende Struktur haben:



Beim Vergleich dieser Basen mit anderen Alkylidenbasen ist Claus jedoch ein erheblicher Unterschied aufgefallen, der darin besteht, daß im Gegensatz zu anderen Alkylidenbasen die in Äther

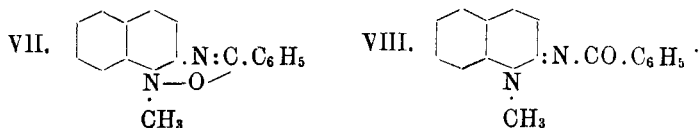
löslichen Basen aus den Amino-chinolinen schon durch Kohlendioxyd in Gegenwart von Wasser in »Ammoniumbasen-Carbonate« verwandelt werden — eine Reaktion, welche, wie Claus und Schaller selbst betonen, in anderen Fällen, so bei einer ganzen Reihe von Chinolinderivaten, mit entsprechenden in Äther löslichen Alkylidenbasen unter keinen Umständen zu erzielen war. Doch gab dieser bemerkenswerte Unterschied Claus nur Veranlassung zum Nachdenken darüber, inwieweit in der Chinolinreihe schon unbedeutende Struktur-Verschiedenheiten zu großen Unterschieden im Reaktionsverlauf führen können.

Alle oben angegebenen Unregelmäßigkeiten und Besonderheiten können nun leicht und glatt auf Grund der Annahme erklärt werden, daß die in Äther löslichen Basen aus den Amino-chinolinen in Wirklichkeit methylierte Chinolon-imide darstellen:



Strukturformeln dieser Art geben in der Tat eine bessere Erklärung als die Alkyliden-Formeln auch für die Umwandlung dieser Basen unter der Einwirkung von Alkalien in Alkyl-chinolone, analog dem, was von mir auch bei den entsprechenden Pyridinbasen beobachtet worden ist¹⁾. Die Formeln von Claus erfordern für diese Umwandlungen eine wenig wahrscheinliche Hydratation der Alkylidenbasen nicht nur unter dem Einfluß von Säuren, sondern auch von Alkalien.

Endlich gibt die Chinolon-imid-Formel auch eine einfache Erklärung für die von Roser beobachtete Reaktion des Benzoylchlorids mit der Base aus α -Amino-chinolin. Hierbei wird nämlich eine Substanz erhalten, welcher Roser die Struktur eines »Anhydroprodukts« zuschrieb, und zwar eines eigenartigen »Benzenyl-amidoxims« der Formel VII., welche gleichzeitig die Zugehörigkeit zur Klasse der Ammoniumbasen zum Ausdruck bringen soll.



Die Auffassung von Roser verlangt, daß die Salzbildung und die Zurückverwandlung in die Basen durch Alkalien bei benzoilylierten und nicht-benzoilylierten Basen völlig verschieden verlaufen soll. Er-

¹⁾ vergl. die voranstehende Abhandlung.

kennt man jedoch die Chinolon-imid-Formel, nach welcher das Produkt von Roser als *N*-Methyl- α -chinolon-[benzoyl-imid] (VIII.) erscheinen würde, als richtig an, so fällt diese Unregelmäßigkeit vollständig fort.

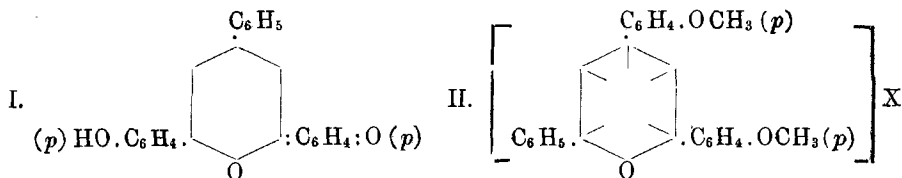
Dementsprechend gibt es auch hier, wie in anderen Fällen, keinen Grund, die Existenz der Clausschen Alkyliden-Basen für erwiesen zu erachten. Nachdem die Reaktionen der Jodmethylate von Pyridin, Chinolin und ihren Homologen, auf Grund der Arbeiten zahlreicher Forscher, die vortreffliche Deutung gefunden hatten, welche von Ad. Kaufmann und Strübin¹⁾ gegeben wurde, harrten die Erscheinungen bei den Anlagerungsprodukten von Methyljodid an Amino chinoline allerdings noch ihrer Erklärung; doch scheint die von mir dargelegte Auffassung nunmehr die endgültige Klärung der Frage nach ihrer Zusammensetzung und Struktur gebracht zu haben.

102. W. Dilthey und B. Burger: Zur Kenntnis der Violone. (Über Pyryliumverbindungen, X.)²⁾

[Mitteilung aus dem Chem. Universitätslaboratorium Erlangen.]

(Eingegangen am 7. Februar 1921.)

In der 4. und 6. Mitteilung konnte gezeigt werden, daß Pyryliumsalze mit in *para*-Stellung hydroxylierten Phenylresten bei Berührung mit schwachen Alkalien nicht zuerst die Pseudobase, sondern unter Abspaltung eines Säuremoleküls farbige Anhydrobasen liefern, die in der Triphenylpyryliumreihe als Violone bezeichnet werden³⁾. Unter anderem wurde das dem 2.6-Di-(*p*-oxy-phenyl)-4-phenyl-pyrylium entsprechende 6-(4-Oxy)-2-violon (I.) beschrieben, welches nur ein 2-Violon sein kann, auch wenn man die Möglichkeit einer chi-



noiden Anordnung des hydroxylierten Phenylrestes durch Wanderung

¹⁾ B. 44, 680 [1911]; vergl. auch B. 44, 2670 [1911].

²⁾ 9. Mitteilung: J. pr. [2] 101, 207. Über die Nomenklatur vergleiche ebenda, S. 187, der Ausdruck 4-Violonimin muß heißen = 2-Violonimin.

³⁾ B. 52, 1195 [1919]; 53, 252 [1920].