

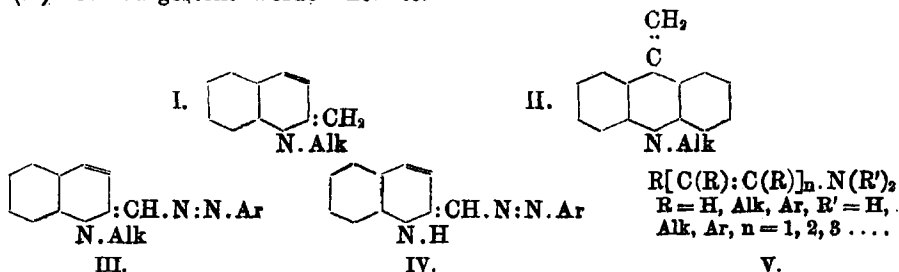
**228. W. König: Beiträge zum Mechanismus der Kupplungsreaktion, 3. Mitteilung<sup>1)</sup>: Über die Bildung von Azofarbstoffen aus *N*-Alkyl- $\alpha$ -methylen-dihydro-chinolin.**

[Aus d. Laborat. für Farbenchemie u. Färbertechnik d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 10. Februar 1923.)

In meinen letzten Veröffentlichungen<sup>2)</sup> über die »Chinocyanine« habe ich gezeigt, daß sich die Bildung der meisten dieser Farbstoffe von einem einzigen Gesichtspunkte aus übersehen läßt, wenn man als Hauptträger der Reaktion die *N*-Alkyl- $\alpha$  (bzw.  $\gamma$ )-methylen-dihydro-chinoline (I) ansieht. Um diese Auffassung zu stützen, ist seinerzeit<sup>3)</sup> schon kurz auf die bisher nicht bekannt gewesene Tatsache hingewiesen worden, daß die genannten Anhydrobasen der *N*-Alkyl- $\alpha$  (bzw.  $\gamma$ )-methyl-chinolane mit Diazoverbindungen zu kuppeln vermögen. Im folgenden soll diese nach verschiedenen Richtungen hin interessante Erscheinung eingehender besprochen werden.

Zunächst ist zu bemerken, daß die *N*-Alkyl- $\alpha$ -methylen-dihydro-chinoline zwar noch nicht als chemische Individuen bekannt geworden sind, da sie sich außerordentlich leicht verändern<sup>4)</sup>, daß aber an ihrer Konstitution gemäß I nicht gezweifelt werden kann, weil die wohldefinierten 1.3.3-Trialkyl-2-methylen-indoline ganz ähnliche Eigenschaften besitzen (worüber in einer demnächst folgenden Mitteilung berichtet werden wird), und weil in der Acridin-Reihe eine solche Methylenbase (II) rein dargestellt werden konnte.



Jedenfalls verhält sich die mit Alkali versetzte Lösung eines Chin-aluminiumsalzes — gemäß einem von Decker aufgestellten Leitsatz<sup>5)</sup> — wie eine Lösung bzw. Emulsion der betreffenden Methylenbase. Betrachtet man deren Strukturformel (I), so wird man — wegen der bereits früher hervorgehobenen Analogie mit in  $\beta$ -Stellung unsubstituierten Indolen, sowie wegen der Verwandtschaft mit dem von K. H. Meyer<sup>6)</sup> als kuppungsfähig erkannten Vinyl-dimethyl-amin — erwarten, daß sich bei der Umsetzung mit Diazoverbindungen Farbstoffe der Formel III bilden; denn die Annahme einer Kupplung in der *p*-Stellung des Benzolkerns er-

<sup>1)</sup> Frühere Mitteilungen: B. 54, 981 [1921], 55, 2139 [1922].

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 102, 63 [1921]; B. 55, 3293 [1922].

<sup>3)</sup> vergl. B. 55, 3303 [1922]; ferner meinen Vortrag auf der Naturforscher-Versammlung in Leipzig über den Diazo-Kupplungsprozeß.

<sup>4)</sup> vergl. B. 44, 3060 [1911], 55, 3306 [1922].

<sup>5)</sup> B. 37, 1568 [1904]. <sup>6)</sup> B. 54, 2274 [1921].

scheint im Hinblick darauf, daß die erwähnte Gruppe von Indolen bekanntermaßen ausschließlich im Pyrrolkern kuppelt, von vornherein höchst unwahrscheinlich. In Wirklichkeit haben nun aber die entstehenden Produkte nicht die durch die Formel III, sondern die durch die Formel IV ausgedrückte Konstitution, d. h. beim Kupplungsvorgang findet eine Entalkylierung des Stickstoffs der Methylenbase statt. Exakt beweisen läßt sich diese Abtrennung des Alkyls nicht nur durch die Analyse der gebildeten Farbstoff-Basen und ihrer Salze, sondern vor allem auch dadurch, daß bei Verwendung von *N*-Äthyl- $\alpha$ -methylen-dihydro-chinolin als Kupplungskomponente der abgespaltene Äthylalkohol deutlich feststellbar ist, ferner dadurch, daß aus allen *N*-Alkyl-chinaldiniumsalzen, unabhängig von der besonderen Natur des Alkyls, bei der Kupplung in alkalischer Lösung mit der gleichen Diazotierungskomponente völlig identische Farbstoffe gebildet werden.

Bekanntlich hat Karrer<sup>7)</sup> bei der Umsetzung von *N*-Dibutyl- und -Diisomyl-anilin mit Diazoverbindungen zum ersten Male eine derartige, im Verlaufe des Kupplungsprozesses vor sich gehende Entalkylierung beobachtet, doch sind seine Befunde von Reilly und Hickinbottom<sup>8)</sup> bestritten worden. Die oben mitgeteilten Tatsachen lassen jedoch keinen Zweifel mehr übrig, daß, gerade so wie nach K. H. Meyer<sup>9)</sup> und v. Auwers<sup>10)</sup> in gewissen Fällen Phenol-äther bei der Kupplung ihr Alkyl verlieren, auch manche am Stickstoff alkylierten »Enylamine«<sup>11)</sup>, worunter ganz allgemein den »Enolen« entsprechende Ammoniak-Derivate (Isologe) der Formel V verstanden seien, durch Diazoverbindungen entalkyliert werden.

Die theoretische Auswertung der neuen Beobachtung bleibe einer späteren Publikation vorbehalten. An dieser Stelle seien nur noch einige andere, ebenfalls bemerkenswerte Ergebnisse mitgeteilt, die das nähere Studium gewisser Chinolin-Azofarbstoffe der oben gekennzeichneten Art zutage gefördert hat.

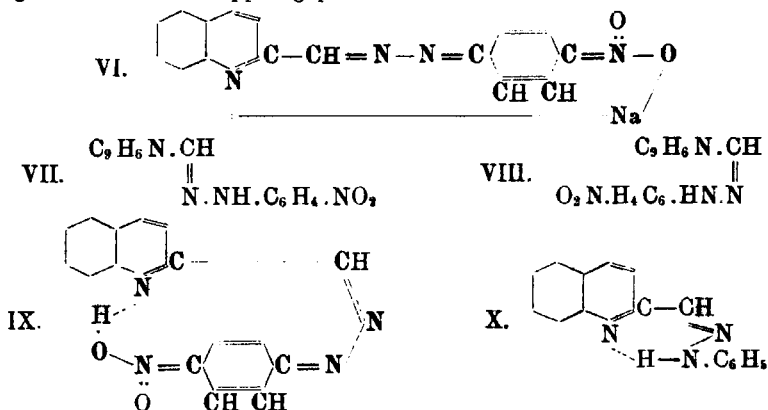
Um darzutun, daß die Konstitution dieser Verbindungen wirklich dem Formelbild IV entspricht, ist das *p*-Nitrophenyl-hydrazon des Aldehyds der Chinaldinsäure dargestellt worden, da vermutet werden konnte, daß es identisch wäre mit dem durch Kupplung von diazotiertem *p*-Nitranilin und *N*-Alkyl- $\alpha$ -methylen-dihydro-chinolin erhältlichen Farbstoff. Diese Annahme erwies sich indessen als Irrtum, da die aus dem Azofarbstoff-Chlorhydrat durch Alkalien gewonnene Verbindung eine in Wasser schwer lösliche, tiefviolette Substanz darstellt, welche durch Spuren von Säure wieder gelb gefärbt wird, während das *p*-Nitrophenyl-hydrazon des  $\alpha$ -Chinolin-aldehyds gelbe, ziemlich alkalibeständige Nadeln bildet. Die nächstliegende Annahme, daß es sich bei dem Kupplungsprodukt um ein der Formel VI entsprechendes stabiles Natriumsalz handele, kam nicht mehr in Betracht, sobald es nach vielem Bemühen gelungen war, die violette Substanz krystallisiert zu erhalten; denn sie erwies sich in dieser Form als völlig frei von anorganischen Bestandteilen und ergab bei der Analyse Werte, die auf die Zusammensetzung der dem hypothetischen Natriumsalz zugrunde liegenden Säure

<sup>7)</sup> B. 48, 1398 [1915].      <sup>8)</sup> Soc. 113, 99 [1918].

<sup>9)</sup> A. 398, 74 ff. [1913].      <sup>10)</sup> B. 47, 1286 [1914].

<sup>11)</sup> vergl. hierzu Meyer-Jacobson, Lehrb. d. Organ. Chemie, 2. Aufl., Bd. I, S. 814.

stimmten. Das gelbe Nitrophenyl-hydrizon muß demnach mit dem violetten Kupplungsprodukt isomer sein. Ein Hinweis auf die besondere Natur dieser Isomerie ergibt sich aus folgenden Beobachtungen: Versetzt man die alkoholische Lösung des gelben Hydrazons mit viel Natriumäthylat, so entsteht eine klare, dunkelviolette Färbung, die der der alkalifreien alkohol. Lösung des violetten Kupplungsproduktes außerordentlich ähnelt. Auch die



rein tiefrot gefärbten Lösungen der beiden Substanzen in konz. Schwefelsäure sind kaum voneinander zu unterscheiden, während die gelben alkohol. Lösungen der Chlorhydrate eine etwas größere Differenz aufweisen. Die nachstehende kleine Übersicht bezeugt dies:

Lage der Haupt-Absorptionsbanden.

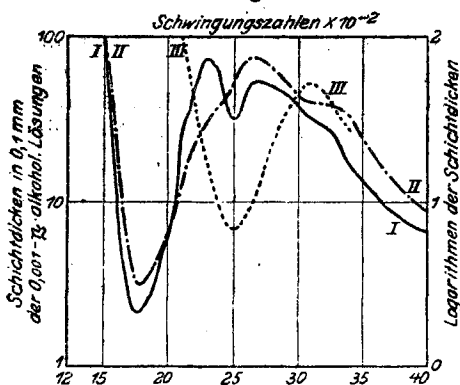
	Alkohol	in Alkohol + Äthylat	konz. Schwefel- säure
1. Violettes alkali-freies Kupplungsprodukt . . .	545 $\mu$	545 $\mu$	527 $\mu$
2. Gelbes Chinaldinaldehyd- <i>p</i> -nitrophenyl-hydrizon	ca 410 "	555 "	528 "
3. Chlorhydrat von 1. . . . .	> 460 "	—	—
4. " " 2. . . . .	> 440 "	—	—

Die in dieser Tabelle sich ausprägenden nahen verwandtschaftlichen Beziehungen der beiden Substanzen spiegeln sich noch klarer in den nachstehenden Figuren 1 und 2 wieder, worin die Absorptionskurven der Isomeren in Alkohol, in Äthylat, in konz. Schwefelsäure und in alkohol. Salzsäure dargestellt sind.

Aus Fig. 1, Kurve I, ist ersichtlich, daß das *p*-Nitrophenyl-hydrizon offenbar ein Natriumsalz zu bilden vermag, welches relativ leicht hydrolysierbar ist; denn die kleine Bande bei ca. 2500 rec. AE entspricht, wie der Vergleich mit Kurve III dartut, ganz sicher der des freien Hydrazons. Die Figur lehrt ferner, daß jenes Natriumsalz eine ganz ähnliche Konstitution wie das alkalifreie violette Kupplungsprodukt aus diazotiertem *p*-Nitranilin besitzen muß. Angesichts dieser Tatsache, die noch durch die Betrachtung der in Fig. 2 dargestellten Absorptionskurven in konz. Schwefelsäure sowie der beiden Chlorhydrat-Kurven erhärtet wird, drängt sich ohne weiteres die Überzeugung auf, daß zwischen dem gelben und dem violetten Körper eine Isomerie höherer Art, d. h. Diastereomerie<sup>12)</sup> besteht.

<sup>12)</sup> vergl. Meyer-Jacobson, Lehrb. d. Organ. Chemie, II. Aufl., Bd. I, S. 104.

Fig. 1

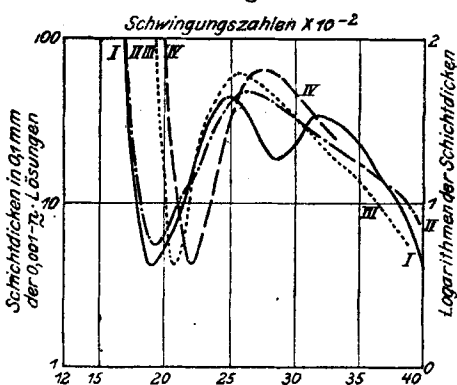


Kurve I ———: *p*-Nitrophenyl-hydrason des Chinolin-aldehyds (-2) in Alkohol + 4-n.  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  (Formel VI).

Kurve II ———: Violette Kupplungsprodukt aus diazotiertem *p*-Nitranilin + *N*-Alkyl- $\alpha$ -methylen-dihydro-chinolin (Formel IX).

Kurve III ———: *p*-Nitrophenyl-hydrason des Chinolin-aldehyds (-2) in Alkohol ohne Äthylat (Formel VII).

Fig. 2



Kurve I ———: Chlorhydrat des Chinaldin-aldehyd-*p*-nitrophenyl-hydrasons in konz. Schwefelsäure.

Kurve II ———: Violette Kupplungsprodukt (Formel IX) in konz. Schwefelsäure.

Kurve III ———: Chlorhydrat des Hydrasons in Alkohol.

Kurve IV ———: Chlorhydrat des Kupplungsproduktes in Alkohol.

Dem gelben Hydrason kann dabei nur die Anti-, dem violetten Kupplungsprodukt die Syn-Konfiguration entsprechend den Formeln VII und VIII zukommen. Von diesen wird man die letztere wiederum durch das verfeinerte Strukturbild IX ersetzen müssen, um einerseits der Tatsache Rechnung zu tragen, daß ein Wasserstoffatom der violetten Substanz offenbar innerkomplex gebunden ist, und um andererseits eine Erklärung dafür zu geben, daß die Farbe dieses Kupplungsproduktes gegenüber der des entsprechenden braun-gelben Anilin-Farbstoffes (X) und gegenüber der des freien, hellgelben Nitrophenyl-hydrasons (VII) so stark vertieft ist, während sie sich zugleich als nahezu identisch erweist mit der des violetten Alkalisalzes des Nitrophenyl-hydrasons, dem zweifellos keine andere als die (ursprünglich für das Kupplungsprodukt in Betracht gezogene) Strukturformel VI zukommt.

Vergleicht man letztere mit IX, so ist ersichtlich, daß sich die ganz ähnliche Absorption der beiden violetten Substanzen ungezwungen auf ein und dasselbe, in den Formeln durch dickere Buchstaben hervorgehobene, über 11 Glieder (Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff-Atome) hinweg laufende Haupt-Konjunktionssystem zurückführen läßt. Natürlich kann sich die Konjunktion des komplex gebundenen H-Atoms bzw. des ionogen gebundenen Na-Atoms auch bis zu einem gewissen Grade über die durch Einbeziehung der Kohlenstoffatome des Pyridin- bzw. des Benzolrings verlängerte, konjugierte Kette hinweg erstrecken. Wie weit die so entstanden zu denkenden Neben-Konjunktionssysteme wesentlichen Anteil an der Farberzeugung haben, ist nicht bestimmt zu sagen. Beteiligt sind sie sicher; denn die spezifische Licht-Absorption einer organischen Verbindung wird meiner Ansicht nach durch die Übereinanderlagerung der verschiedenen Schwingungszustände erzeugt, die den vorhandenen, mehr oder weniger ausgeprägten Konjunktionen entsprechen, wobei sich die Haupt-Konjunktion in dem Maximum der Absorption zu erkennen gibt.

Bezüglich der Annahme der innerkomplexen Bindung eines Wasserstoffatoms einerseits an Stickstoff, andererseits an Sauerstoff ist darauf hinzuweisen, daß eine solche Erscheinung keineswegs vereinzelt dasteht, wie das Beispiel der *o*-Oxy-azo-Farbstoffe lehrt, die man bekanntlich nach Oddo und Puxeddu<sup>13)</sup> »mesohydrische« zu formulieren hat, obwohl bei ihnen die Absättigung des Wasserstoffatoms nach zwei Seiten innerhalb eines Sechsrings nicht einmal so vollkommen ist, wie in dem in der vorliegenden Arbeit geschilderten Falle, denn sie bilden mit konz. Alkali in alkohol. Lösung noch Salze, die allerdings recht leicht hydrolytisch gespalten werden. Das in Formel IX dargestellte 12-gliedrige Ringsystem muß also, wahrscheinlich aus heute noch nicht klar zu überschauenden sterischen Gründen<sup>14)</sup>, etwa ähnlich einem Fünfring eine besonders stabile Konfiguration darstellen, während das zwar an Gliederzahl gleiche, aber durch andere räumliche Orientierung der Azo- bzw. Hydrazo-N-Atome unterschiedene Konjunktions-System des *p*-Nitrophenyl-hydrazon-Natriums (VI) gar kein echtes Ringsystem bildet und dementsprechend auch sehr leicht durch Hydrolyse zu dem als Pseudo-säure aufzufassenden freien Hydrazon (VII) gelöst wird.

Den Versuch, die hier vorliegenden Verhältnisse durch Annahme einer Diastereomerie zu erklären, wird man nach Vorstehendem nicht als unbegründet ansehen dürfen, um so weniger, als zwar nicht sehr zahlreiche, aber doch wohlcharakterisierte Beispiele einer derartigen Isomerie bei Hydrazonen schon früher beschrieben worden sind<sup>15)</sup>. Insbesondere sei auf den von Fehrlin<sup>16)</sup> entdeckten Fall der Isomerie beim Phenyl-hydrazon der *o*-Nitrophenyl-glyoxylsäure hingewiesen, das in einer roten und in einer gelben Form existiert. Der Entdecker glaubt zwar, diese Isomerie strukturell deuten zu können; nach meiner Ansicht liegt aber auch hier Stereoisomerie vor. Das gleiche gilt von dem von Ciusa<sup>17)</sup> beschriebenen *p*'-Dimethylaminobenzyliden-*p*-nitrophenyl-hydrazin, das in einer grünen und einer roten Modifikation existiert. Offenbar handelt es sich bei der ersteren um die Syn-, bei der letzteren um die Anti-Form.

Zum Schluß sei das Ergebnis der Arbeit kurz in folgende Sätze zusammengefaßt: 1. *N*-Alkyl- $\alpha$ -methyl $\alpha$ -dihydro-chinoline kuppeln leicht mit Diazoverbindungen unter Entalkylierung zu einer Art Amino-azo-Farbstoffen. 2. In *p*-Stellung der Diazotierungskomponente nitro-substituierte derartige Farbstoffe, die normale gelbe Chlorhydrate bilden, stellen als freie Basen eine Art innerer Wasserstoff-Komplexsalze dar, die in ihrer Farbe den Alkali-Konjunktions-Salzen des *p*-Nitrophenyl-hydrazons des  $\alpha$ -Chinolin-aldehyds gleichen. 3. Zwischen den Azofarbstoffen und den Hydrazonen der vorstehenden Art besteht geometrische Isomerie, wobei ersteren die Syn-, letzteren die Anti-Form zuzuschreiben ist.

### Beschreibung der Versuche.

#### 5-Methylen-10-methyl-5.10-dihydro-acridin (II)<sup>18)</sup>.

Die mit Eisstücken versetzte Lösung von 1 Tl. 5.10-Dimethyl-acridinium-perchlorat<sup>19)</sup> in ca. 300 Tln. Wasser wird in einem Scheidetrichter mit Äther überschichtet und unter gutem Umschütteln mit soviel 10-proz. Natronlauge

<sup>13)</sup> G. 36, II 1, 52, I 216.

<sup>14)</sup> Man könnte u. a. an eine Art spiralförmigen Aufbau denken, der ja auch im Makrokosmos eine große Rolle spielt.

<sup>15)</sup> vergl. z. B. B. 34, 1119 [1901], 45, 73 [1912]; J. pr. [2] 84, 249, 293; Soc. 97, 2156.

<sup>16)</sup> B. 23, 1577 ff. [1890]. <sup>17)</sup> G. 43, II 637 (C. 1914, I 662).

<sup>18)</sup> bearbeitet von Joh. Müller, Dipl.-Arbeit, Dresden 1921.

<sup>19)</sup> Dargestellt aus dem rohen Chlorid bzw. Methylsulfonat durch Umsetzung mit Natriumperchlorat. Bildet gelbe, in Lösung grün fluoreszierende Nadeln vom Zers.-Pkt. 230°.

versetzt, daß die zunächst entstehende blaugrüne Färbung eben verschwindet. Die ätherische Lösung wird sofort abgetrennt und mit geglühtem Glaubersalz getrocknet. Beim Verdunsten hinterbleibt dann die Methylenbase in prächtig ausgebildeten, blaßgelben Nadelchen, Schmp. 93°, die sich in Alkohol und Äther leicht lösen. An der Luft färben sie sich bräunlich. Mit Säuren (Eisessig) nehmen sie zunächst tiefgrüne, wahrscheinlich auf der Bildung einer zersetzlichen merichinoiden Substanz beruhende Färbung an, die indessen sehr schnell in das reine Gelb der Acridiniumsalze übergeht.

0.1422 g Sbst.: 0.4468 g CO<sub>2</sub>, 0.0809 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N. Ber. C 86.96, H 6.28. Gef. C 85.69, H 6.37.

N-Bestimmungen ergaben einmal 6.62, ein zweites Mal 6.66% N gegenüber dem theoretischen Wert von 6.76.

Der Kohlenstoffwert ist zwar etwas zu niedrig, doch tut dies der Beweiskraft der Analyse nur wenig Eintrag, da sich für die noch in Frage kommende Carbinolbase der wesentlich geringere Gehalt von 80.01% C berechnet.

#### Azo-Farbstoffe aus *N*-Alkyl- $\alpha$ -methylen-dihydro-chinolin<sup>20)</sup>.

##### 2-[Benzolazo-methylen]-1.2-dihydro-chinolin (*syn*-Phenylhydrazon des Chinaldinsäurealdehyds) (X).

Man läßt zu der wäßrigen Lösung von 1 Mol. Chinaldin-jodmethylat gleichzeitig die Lösung von 1 Äquiv. Natronlauge und 1 Mol. Phenyl-diazoniumchlorid zufließen. Hierbei bildet sich ein braunroter, etwas verharzter Niederschlag, den man durch Lösen in wenig Pyridin und fraktionierte Fällung mit Salzsäure reinigen kann. Beim Umkrystallisieren aus wenig Eisessig erhält man rotgelbe Nadeln des Chlorhydrats vom Schmp. 211–212°. Sie färben tannierte Baumwolle in klaren, gelben, aber sehr licht- und alkali-unechten Tönen an. An Stelle des Jodmethylats kann man mit ähnlichem Erfolge auch das Additionsprodukt von Dimethylsulfat an Chinaldin verwenden.

0.0862 g des außerordentlich schwer verbrennenden Salzes gaben 10.9 ccm N (21°, 756 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>Cl. Ber. N 14.84. Gef. N 14.60.

Die dem obigen Chlorhydrat entsprechende Base ist nicht krystallisiert erhalten worden. Sie stellt ein braunes, in Alkohol, Chloroform usw. mit braungelber Farbe lösliches Pulver dar.

##### 2-[4'-Nitrobenzolazo-methylen]-1.2-dihydro-chinolin (*syn*-*p*-Nitrophenyl-hydrazon des Aldehyds der Chinaldinsäure) (IX).

Diese Verbindung wurde zunächst in Form ihres Chlorhydrats rein erhalten, indem Chinaldin-jodmethylat wie im Falle des Anilinfarbstoffs mit durch Natriumacetat abgestumpftem *p*-Nitrophenyl-diazoniumchlorid gekuppelt, und die gebildete violette Substanz in Pyridin gelöst, mit Salzsäure ausgefällt und aus Nitro-benzol umkrystallisiert wurde. Es resultierten dunkelrote Nadeln vom Schmp. 241°, die durch sorgfältiges Auswaschen mit Petroläther analysenrein wurden. Sie lösen sich in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe auf und färben tannierte Baumwolle ebenso an, doch sind die Färbungen sehr unecht.

<sup>20)</sup> bearbeitet von A. Adam, Dipl.-Arbeit, Dresden 1921.

Die Analyse machte wegen der enormen Schwerverbrennlichkeit große Schwierigkeiten, die bei der N-Bestimmung durch sehr langes und starkes Erhitzen, bei der C-Bestimmung durch Übergang zur nassen Verbrennung nach Messinger<sup>21)</sup> überwunden wurden.

0.1276 g Sbst.: 0.2723 g CO<sub>2</sub>. — 0.0618 g Sbst.: 9.2 ccm N (20°, 740 mm). — 0.1132 g Sbst.: 0.04917 g AgCl.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cl. Ber. C 58.53, N 17.07, Cl 10.82.

Gef. » 58.20, » 16.89, » 10.75.

Nach genau dem gleichen Verfahren konnte dasselbe Chlorhydrat bei Verwendung von Chinaldin-jodäthylat (in diesem Falle wurde, wie oben erwähnt, der abgespaltene Alkohol durch Jodoform-Bildung nachgewiesen), sowie bei Verwendung der äquivalenten Menge Chinaldin-jodisoamylat gewonnen werden. Die Bestimmung der Schmelzpunkte, die Mischprobe und die Spektrogramme der alkohol. Lösungen ergaben die völlige Identität der drei Kupplungsprodukte.

0.1030 g Sbst. (des aus dem Jodäthylat hergestellten Farbstoff-Chlorhydrats): 0.2199 g CO<sub>2</sub>. — 0.1251 g Sbst. (der aus dem Jodisoamylat gewonnenen Verbindung): 0.0539 g AgCl.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cl. Ber. C 58.53, Cl 10.82. Gef. C 58.25, Cl 10.65.

Zum Vergleich sei angeführt, daß der Farbstoff aus dem Jodisoamylat, wenn die Amylgruppe nicht abgespalten worden wäre, 8.9% Cl hätte enthalten müssen.

Die zugehörige freie Base, das innere Wasserstoff-Komplexsalz (IX), läßt sich am besten aus dem reinen Chlorhydrat durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit verd. Natronlauge als tief schwarz-violetter, gut filtrierbarer Niederschlag gewinnen. Man wäscht ihn sorgfältig mit Wasser aus, trocknet ihn gut im Exsiccator und führt ihn schließlich durch Auflösen in Chloroform und schnelles Eindunsten der Lösung, bis sich ein Brei abscheidet, in krystalline Form über. Man darf nicht zur Trockne verdampfen, sondern muß den entstandenen Brei gleich auf einem Tonteller von der Mutterlauge befreien. Durch mehrfache Wiederholung dieser Operation, evtl. unter Zwischenschaltung einer Umkrystallisation aus Aceton, erhält man schließlich die Substanz ganz rein in schönen, kleinen, bronzeschimmernden, fast schwarzen Nadelchen vom Schmp. 171°, die chloroformfrei sind. Sie lösen sich in dissoziierenden Solvenzien, wie Wasser und Alkohol, mit rotstichig violetter, in Chloroform und Aceton mit rein violetter, in Pyridin und Nitro-benzol mit fast blauer Farbe leicht auf. Durch Spuren von Säuren wird eine gelbe Lösung erzeugt, so daß man mit der Substanz als Indicator, besonders gut in alkohol. Lösung, titrieren kann.

Auch unmittelbar aus den Komponenten läßt sich die violette Verbindung gewinnen, wenn man beispielsweise zu der wäßrigen, mit 1 Mol. Soda versetzten Lösung eines der genannten Chinaldiniumsalze 1 Mol. *p*-Nitrophenyl-*syn*-diazohydrat hinzufügt. Man kann hierbei die Reinigung über das Chlorhydrat umgehen, wenn man durch sorgfältiges Rühren und langsames Zutropfenlassen der Diazoverbindung die Bildung von Nebenprodukten (wahrscheinlich Disazo-Farbstoffen) nach Möglichkeit vermeidet. Die Halochromie-Erscheinung mit konz. Schwefelsäure dient hierbei als guter Wegweiser, da sich der Mono-Azofarbstoff, wie erwähnt, mit rein roter Farbe in dieser Säure auflöst, während die Verunreinigungen den Ton nach Blau zu verschieben. In jedem Falle muß man aber zur Gewinnung der reinen Substanz eine Anzahl von fraktionierten Krystallisationen in der oben geschilderten Weise vornehmen.

<sup>21)</sup> B. 21, 2910 [1888].

20.915 mg Subst.: 50.575 mg CO<sub>2</sub>, 8.835 mg H<sub>2</sub>O<sup>22</sup>). — 0.0836 g Subst.: 13.7 ccm N (19°, 752 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 65.75, H 4.14, N 19.08.

Gef. » 65.95, » 4.69, » 18.96.

*anti-p*-Nitrophenyl-hydrazon des Aldehyds der Chinaldinsäure (VII, als Natriumsalz: VI).

Diese Substanz bildet sich leicht beim Aufkochen der Komponenten in alkohol. Lösung in Gestalt gelbbrauner Nadeln vom Schmp. 245°. Setzt man Natrium-äthylat zu ihrer alkohol. Lösung, so färbt sich diese tief violett. Das entstandene Na-Salz erleidet indessen auf Zusatz von Wasser leicht Hydrolyse unter Abscheidung brauner Flocken.

0.0910 g Subst.: 14.7 ccm N (20°, 756 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 19.08. Gef. N 18.74.

Das zugehörige Chlorhydrat erhält man durch Einleiten von HCl-Gas in die alkohol. Lösung des Hydrazons als ziegelroten, aus feinen Nadelchen bestehenden Niederschlag vom Schmp. 258°.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cl. Ber. Cl 10.82. Gef. Cl 10.71.

Das Sulfat der Base sieht ganz ähnlich aus, nur ist es ziemlich schwer löslich in Wasser und auch in Alkohol.

Weitere Versuche über die Kupplung von Chinaldinium-,  $\mu$ -Methyl-thiazolium- und Chinoliniumsalzen, welche letztere ebenfalls als reaktionsfähig gegenüber Diazoverbindungen erkannt wurden, sind im Gange.

Hrn. Dr.-Ing. Fr. Mietzsch danke ich auch an dieser Stelle für wertvolle Mithilfe bei den spektrophotographischen Untersuchungen.

Dresden, den 9. Februar 1923.

## 229. F. Reindel und F. Siegel:

### Versuche zur Synthese *meta*-ständiger Ringsysteme.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 5. April 1923.)

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, ein *m*-ständiges Ringsystem, ausgehend von dem *m*-Xylylenbromid, aufzubauen. Nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen war zu erwarten, daß die Synthese eines derartig spannungsreichen Ringsystems auf nicht geringe Schwierigkeiten stoßen würde.

Die Literatur weist nur wenige Angaben auf über Synthesen, die bis jetzt in der bezeichneten Richtung geglückt sind. P. Jacobson, der<sup>1)</sup> eine Zusammenstellung der bis dorthin erfolgreichen Arbeiten auf diesem Gebiet gibt, berichtet über einen *m*-ständigen, S-haltigen 16 Glieder enthaltenden Ring<sup>2)</sup>, ferner über einen N-haltigen 9-gliedrigen Ring mit *m*-ständigen Ansatzstellen<sup>3)</sup>. In neuerer Zeit hat J. v. Braun<sup>4)</sup> durch Reduktion des Julolidin-chlormethylats einen *m*-ständigen 9-Ring und durch

<sup>22)</sup> Verschiedene Elementaranalysen lieferten wegen der außerordentlich großen Schwerverbrennlichkeit etwas zu niedrige Zahlen für C und H. Erst eine vom Chem. Laborat. Dr. H. Weil, München, ausgeführte Mikro-Analyse ergab richtige Werte.

<sup>1)</sup> Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. Organ. Chem. 2. Aufl., II. Bd., Abt. 3, S. 1560 ff.

<sup>2)</sup> Autenrieth und Beuttel, B. 42, 4357 [1909].

<sup>3)</sup> Scholtz, B. 35, 3054 [1902]      <sup>4)</sup> v. Braun, B. 52, 2015 [1919].