

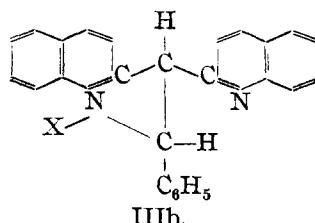
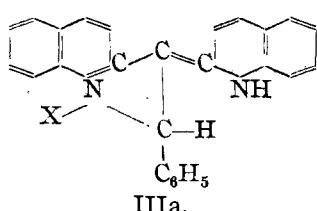
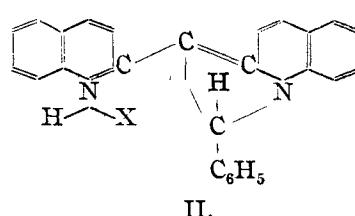
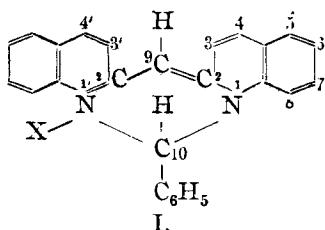
81. Günter Scheibe und Walter Fischer:
Über Chinolinrot und verwandte Farbstoffe
der Dichinolyl-methan-Reihe.

[Aus d. Institut für Angew. Chemie, Erlangen.]

(Eingegangen am 5. Februar 1926.)

Nachdem das von E. Jakobsen 1882 entdeckte Isochinolinrot¹⁾ von A. W. Hofmann untersucht worden und von diesem durch Reduktion eine Base $C_{19}H_{14}N_2$ gewonnen war, die sich als ein Chinolyl-isochinolyl-methan deuten ließ, konnte Vongerichten 1912 eine plausible Formel aufstellen auf Grund der Entstehung eines Chinolyl-isochinolyl-ketons und von Benzaldehyd durch Oxydation des Farbstoffs²⁾.

Bei der nahen Verwandtschaft des Farbstoffes zu dem Chinolinrot konnte die Vongerichtensche Formel auf dieses (I) übertragen werden, und der eine von uns hat kürzlich durch die Synthese des Chinolinrots aus *symm.* Dichinolyl-2-methan und Benzalchlorid für dieses Bild eine erhebliche Stütze beibringen können³⁾.



Doch mußten zum endgültigen Beweis die Formeln II, IIIa und IIIb ausgeschlossen und die durch Substitution von I an 9 und 10 vorauszusehenden homologen Chinolinrot-Farbstoffe hergestellt werden.

Daß ein Chromophor der Form $R.N:C.C:C.NR_2$, entsprechend in die beiden Pyridin-Kerne eingebaut, als einsäuriges Salz die Farbe des Chinolinrots genügend erklärt, wird durch die sehr ähnlichen Absorptionsspektren von Chinolinrot (Banden bei 536 und 499 $m\mu$) und Pseudo-isocyanin⁴⁾ (525 und 488 $m\mu$) deutlich; denn für letzteres wurde die Struktur in den vorhergehenden Mitteilungen sichergestellt.

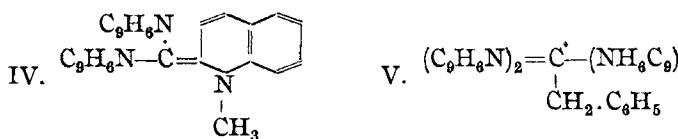
¹⁾ Das aus Chinaldin, Isochinolin und Benzotrichlorid entstehende Rot bezeichnen wir mit Isochinolinrot, das aus Chinaldin, Chinolin und Benzotrichlorid entstehende mit Chinolinrot.

²⁾ Die Stellung des Zentral-Kohlenstoffes zu dem Isochinolin-Kern ist noch nicht bewiesen.

³⁾ B. 54, 786 [1921]. ⁴⁾ B. 56, 137 [1923].

Wir konnten nun die Befunde am Trichinolyl-methan erweitern und bestätigen. Durch Anlagern von Jodmethyl an diese Verbindung und Abspalten von Jodwasserstoff erhält man die Farbbase *N*-Methyl-chinolyl-en-2-dichinolyl-2'.2"-methan (IV), die in ihrer Farbe sich von der entsprechenden Verbindung des Dichinolyl-methans kaum unterscheidet. Merkwürdigerweise gelingt hier die Methylierung mit Dimethylsulfat nicht, und auch die Anlagerung von Jodäthyl erfolgt außerordentlich viel schwerer.

Benzylchlorid lässt sich zwar anlagern unter Bildung eines gefärbten Salzes, das in seiner Farbe dem Jodmethyl-Anlagerungsprodukt völlig gleicht; versucht man aber durch Chlorwasserstoff Abspaltung zu der am Stickstoff benzylierten Base zu gelangen, so erfolgt Abspaltung des Benzylrestes und Regeneration des Trichinolyl-methans. Neben dem gefärbten Anlagerungsprodukt des Benzylchlorids entsteht aber immer in großer Menge die am Zentral-Kohlenstoffatom benzylierte Verbindung V, die weiße Krystalle und mit Säuren wohl Salze, aber keinerlei gefärbte Verbindungen mehr bildet. Noch leichter reagiert im gleichen Sinne Benzyljodid, das schon bei Erwärmung auf 40° quantitativ das farblose, jodwasserstoffsaurer Salz der Verbindung V ergibt.



Auf der anderen Seite ist die Einführung des Methyls in das Zentral-Kohlenstoffatom auf analoge Weise nicht beobachtet worden, wohl aber die des Amyls. Es treten hier besonders deutlich die verschiedenen Affinitätsverhältnisse der Alkyle zutage, wie sie auch an den Phenolen beobachtet werden. Das Studium dieser Amino-Imino-Tautomerie behalten wir uns vor.

Von den beiden Formen IIIa und IIIb, die zueinander im Verhältnis der Desmotropie stehen, scheidet IIIb für die Formulierung des Chinolinrots aus, da es nach dem Befund am Benzyl-trichinolyl-methan nicht farbig sein könnte.

II scheidet aus, da nach dieser Formulierung der Farbstoff gegenüber Alkali die Säure nicht festhalten könnte, wie das Chinolinrot und ferner die Farbstoffe der Cyanin-Reihe in so ausgesprochener Weise tun. IIIa endlich scheidet, wie auch II, aus, sobald es gelingt, echte Chinolinrot-Farbstoffe zu synthetisieren, die am Zentral-Kohlenstoffatom (9) noch ein Radikal tragen.

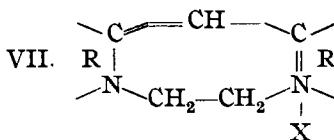
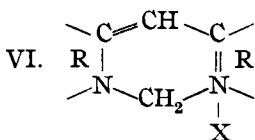
Was man als echten Chinolinrot-Farbstoff anzusehen hat, wird klar, wenn man dessen prächtvolle, gelbrote Fluorescenz (also die Emission von Licht nur wenig größerer Wellenlänge als vom Farbstoff absorbiert wird) gegenüberstellt dem Pseudo-isocyanin und verwandten Farbstoffen, die keine Spur derartiger Fluorescenz zeigen. Indem wir an die oben erwähnte Base IV ein und zwei Moleküle Jodmethyl anlagerten, konnten wir noch zwei Farbstoffe der Dichinolyl-methan-Reihe herstellen, die ebenfalls nicht die geringste Ähnlichkeit mit Chinolinrot in der Fluorescenz (keine), wohl aber in der Farbe zeigten. Der erste mit einem Molekül Jodmethyl verhält sich in Alkalibeständigkeit wie das Pseudo-isocyanin, ist aber in der Farbe nach Rotviolett vertieft, während die beiden Streifen in einen breiten

zusammengezogen erscheinen (ca. 560 m μ). Der zweite mit zwei Molekülen Jodmethyl ist in der Farbe kaum von Pseudo-isocyanin zu unterscheiden, doch sind auch hier die beiden Streifen in einen zusammengezogen (ca. 505 m μ). In Wasser ist er alkali-beständig, in Alkohol wird durch Zusatz von Alkali eine blauviolette Lösung erzeugt, die luft- und licht-empfindlich ist. Der nicht übermäßig große Einfluß der Substitution des Zentral-Wasserstoffatoms durch den Chinolin-Kern und der unmerkliche durch den Chinolinium-Kern erinnert an die Verhältnisse in der Triphenylmethan-Reihe, doch erzeugt hier eine dritte auxochrome Gruppe eine hypsochrome Wirkung.

Man kann mit Recht vermuten, daß die charakteristische Fluorescenz des Chinolinrot-Farbstoffs auf dem Vorhandensein des Pyrimidin-Ringes beruht. Tatsächlich wird auch aus dem Trichinolyl-methan sofort ein Farbstoff mit gelbroter Fluorescenz, wenn man mit Benzalchlorid einen solchen Ring schließt. Die entstehende Verbindung ist von Chinolinrot in der Farbe kaum zu unterscheiden, auch die beiden Streifen sind erhalten (545.5 und 505 m μ). Säurezusatz, der den dritten Pyridin-Kern zum Ammoniumsalz macht, bewirkt nur eine geringe Verschiebung der Farbe nach Orangerot, ohne die Fluorescenz aufzuheben. Es ist kein Zweifel, daß hier ein echter Chinolinrot-Farbstoff vorliegt und seine Formulierung nach IIIa unmöglich ist.

Es bleibt demnach nur Formel I für alle Chinolinrot-Farbstoffe übrig.

Dann war aber auch vorauszusehen, daß nicht nur Substitution an 9 (Formel I) den Charakter der Chinolin-Farbstoffe ungestört ließ, sondern auch bei 10. Aus Dichinolyl-methan und Methylenjodid erhielten wir einen Farbstoff, der in Fluorescenz und Farbe dem Chinolinrot völlig ähnlich war (566.5 und 525 m μ). Es liegt also hypsochrome Wirkung der Phenylgruppe beim Chinolinrot vor.



Wenn wir den Farbstoff noch aus Chinolin-Kernen aufbauen wollen, so stellt VI den einfachsten möglichen Chinolinrot-Farbstoff dar. Doch lassen sich auch solche mit Pyridin und anderen heterocyclischen Ringen und schließlich solche ohne angebaute Ringe aufbauen, die nur noch den Dihydro-pyrimidin-Ring enthalten, der zugleich Fluorophor und Chromophor der Chinolinrot-Farbstoffe ist⁵⁾. Hierher gehört auch das Salz des Acetyl-aceton-Harnstoffes und seiner Derivate, bei denen die Methylengruppe durch die Carbonylgruppe ersetzt ist, wobei die Fluorescenz erhalten bleibt, wie der eine von uns bereits zeigen konnte⁶⁾.

Schließlich haben wir noch geprüft, ob nur dem Sechsring oder allgemein dem Ringschluß die Fluorescenz zuzuschreiben ist. Mit Äthylenbromid statt Methylenjodid läßt sich ebenfalls ein Ringschluß bewirken. Es resultiert ein Farbstoff von gelbroter Farbe mit zwei Absorptionsstreifen (516.8 und 481.7 m μ) und prachtvoller grüner Fluorescenz. Er kann also noch zu den Chinolinrot-Farbstoffen gezählt werden, doch hat die Erweiterung

⁵⁾ Wir sind mit ihrer Synthese beschäftigt.

⁶⁾ B. 56, 144 [1923].

des Ringes auf Farbe und Fluorescenz einen viel größeren Einfluß als Substitution am Pyrimidin-Ring. Bemerkenswert ist an diesem Farbstoff noch, daß seine verdünnten Lösungen dem Auge bereits farblos erscheinen, wenn das Spektroskop die Absorptionsstreifen noch deutlich zeigt, während sonst das Auge empfindlicher zu sein pflegt. Die Erklärung hierfür ist, daß die Absorptionsstreifen bei großer Verdünnung so liegen, daß das hindurchgelassene Licht ein Weiß höherer Ordnung ergibt.

Über die genaue Messung der Absorption der erwähnten Farbstoffe werden wir noch berichten.

Beschreibung der Versuche.

N-Methyl-chinolylen-2-dichinolyl-2'.2"-methan.

Das durch Anlagern von Jodmethyl an Trichinolyl-methan erhaltenen Produkt⁷⁾ wurde in Alkohol gelöst und tropfenweise mit verdünnter Natronlauge versetzt bis zum Umschlag der dunkelroten Farbe in Gelbrot. Auf vorsichtigen Wasserzusatz schieden sich grünglänzende, zu Drusen zusammengesetzte Kryställchen ab, die mit Äther ausgewaschen und zur Reinigung aus Pyridin mit Alkohol ausgefällt wurden. Schmp. 228°. Die Verbindung ist basisch und sehr beständig. Sie ist leicht löslich in Pyridin und Benzol mit kräftig gelbroter Farbe. Ausbeute: aus 1 g Jodmethylat 0.4 g der Base.

0.1042 g Sbst.: 0.3224 g CO₂, 0.0505 g H₂O. — 0.085 g Sbst.: 7 ccm N (19.5°, 748 mm).

C₂₈H₂₁N₃. Ber. C 84.64, H 5.15, N 10.22. Gef. C 84.41, H 5.42, N 10.26.

Durch Lösen in Benzol und Zugeben überschüssiger Pikrinsäure wurde ein Dipikrat erhalten in roten Nadelchen vom Zers.-Pkt. 242°.

0.1221 g Sbst.: 15.6 ccm N (18°, 732 mm). — C₄₁H₂₇O₁₄N₉. Ber. N 14.4. Gef. N 14.44.

Auf Zusatz von 1 Mol. HgCl₂ zu 1 Mol. der Base in absol. Alkohol fiel ein amorpher brauner Niederschlag, der auf 2 Mol. der Base 3 Mol. Quecksilberchlorid enthielt. 0.1596 g Sbst.: 0.0854 g AgCl. — C₂₈H₂₁N₃, 1¹/₂ HgCl₂. Ber. Cl 13. Gef. Cl 13.12.

Die Herstellung obiger Base durch Anlagern von Dimethylsulfat an Trichinolyl-methan und nachfolgende Abspaltung mißlang. Durch kurzes Erwärmen von Trichinolyl-methan in überschüssigem Dimethylsulfat bei Wasserbad-Temperatur wurde beim Abkühlen eine farblose, blau fluoreszierende Lösung erhalten, wie beim Lösen in kalter konz. Schwefelsäure. Beim Zugeben von Alkohol trat jedoch wieder die rote Farbe des zweifach sauren Trichinolyl-methans auf. Alkali bewirkte Regeneration des Trichinolyl-methans.

Die Anlagerung von Äthyljodid an Trichinolyl-methan verlief außerordentlich viel schwerer als die analoge Reaktion mit Methyljodid. Erst nach mehrstündigem Erhitzen im Wasserbad-Schießen wurde das Anlagerungsprodukt in annehmbarer Ausbeute erhalten und zur Reinigung aus Alkohol mit Wasser gefällt. Es stellt grün glänzende Nadelchen vom Schmp. 168° dar, die in ihrem Verhalten dem Jodmethylat gleichen.

Quecksilberdoppelsalz des Trichinolyl-methans.

Gleiche Mole Trichinolyl-methan und Quecksilberchlorid wurden in absol. Alkohol gelöst und zusammengegeben. Es fielen schon in der Hitze fast weiße Nadelchen, die auf 1 Mol. Trichinolyl-methan 1 Mol. Quecksilberchlorid enthielten.

0.1574 g Sbst.: 0.0672 g AgCl. — C₂₈H₁₉N₃, HgCl₂. Ber. Cl 10.6. Gef. Cl 10.56.

⁷⁾ B. 53, 2067 [1920].

Quecksilberdoppelsalz des *symm.* Dichinolyl-2-methans.

Durch Zusammengeben gleicher Mole Dichinolyl-methan und Quecksilberchlorid in absol. Alkohol wurde schon in der Hitze das Doppelsalz in ganz schwach rötlich gefärbten Nadelchen erhalten.

0.1022 g Sbst.: 0.0550 g AgCl. — $C_{19}H_{14}N_2$, HgCl₂. Ber. Cl 13.09. Gef. Cl 13.3.

Kondensation von Trichinolyl-methan mit Benzylchlorid.

Trichinolyl-methan wurde mit überschüssigem Benzylchlorid $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Die ausgeschiedenen grünglänzenden, roten Krystalle vom Schmp. 252° ließen sich nicht umkrystallisieren. Die Analyse ergab 2 Atome Chlor.

0.1379 g Sbst.: 0.0731 g AgCl. — $C_{35}H_{27}N_3Cl_2$. Ber. Cl 12.66. Gef. Cl 13.12.

Die zugehörige, am N benzylierte Base ließ sich aus der Verbindung durch Alkali nicht erhalten, es trat vielmehr stets Abspaltung zu Trichinolyl-methan ein. Da die Verbindung nicht in reinem Zustand vorliegt, lässt es sich nicht mit absoluter Sicherheit entscheiden, ob es sich um eine Anlagerung von Benzylchlorid am Stickstoff oder um ein verunreinigtes Trichinolylmethan-Dichlorhydrat handelt.

Aus der Mutterlauge dieses Körpers wurden auf Zusatz von Alkohol farblose, derbe Prismen erhalten, die zur Reinigung in Pyridin gelöst und mit Alkohol ausgefällt wurden. Schmp. 202°. Ausbeute: aus 1 g Trichinolyl-methan 0.4 g. Die Verbindung ist leicht löslich in Pyridin und Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther. Sie ist noch basisch und löst sich in verdünnten Säuren vollkommen farblos. Sie ist als ein *C*-Benzyl-trichinolyl-methan aufzufassen.

0.1011 g Sbst.: 0.3197 g CO₂, 0.0463 g H₂O. — 0.1253 g Sbst.: 9.8 ccm N (17.5°, 728.5 mm).

$C_{35}H_{25}N_3$. Ber. C 86.21, H 5.17, N 8.62. Gef. C 86.27, H 5.13, N 8.79.

In heißer wässriger Perchlorsäure gelöst, liefert die Verbindung ein beim Erkalten in weißen Nadelchen ausfallendes Perchlorat, das sich bei 200° rötet und bei 236° unscharf schmilzt. Die Analyse ergab 1 Mol. HClO₄.

0.0789 g Sbst.: 5.2 ccm N (18.5°, 735 mm). — $C_{35}H_{26}O_4N_3Cl$. Ber. N 7.15. Gef. N 7.34.

Wurde Trichinolyl-methan mit überschüssigem Benzyljodid im zugeschmolzenen Rohr 3-4 Stdn. auf 40° erhitzt, so konnte in quantitativer Ausbeute das Jodwasserstoff-saure Salz des *C*-Benzyl-trichinolyl-methans erhalten werden. Das, wohl durch ausgeschiedenes Jod, noch schwach gelblich gefärbte Produkt konnte wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht umkrystallisiert werden. Durch Lösen in Pyridin und Ausfällen mit Alkohol wurde das *C*-Benzyl-trichinolyl-methan in farblosen Prismen erhalten. Die Identität dieses Produktes mit der oben erwähnten farblosen Benzylverbindung wurde durch Mischprobe festgestellt.

Anlagerung von Jodmethyl an das
N-Methyl-chinolyl-en-2-dichinolyl-2'.2''-methan.

Gleiche Mole *N*-Methyl-chinolyl-en-2-dichinolyl-2'.2''-methan und Methyljodid wurden in Benzol 4 Stdn. gekocht und die ausgeschiedenen Krystalle zur Reinigung in Alkohol gelöst und mit wenig Äther ausgefällt. Violette Krystalle vom Schmp. 213°, löslich in Pyridin und Alkohol mit rotvioletter Farbe. Die Verbindung ist ein am Zentral-Kohlenstoff substituiertes Pseudo-isocyanin. Ausbeute 40-50% der Theorie.

0.1052 g Sbst.: 0.0442 g AgJ. — $C_{36}H_{24}N_3J$. Ber. J 22.94. Gef. J 22.71.

Durch 2-stdg. Erhitzen von *N*-Methyl-chinolylen-2-dichinolyl-2'-2"-methan mit überschüssigem Methyljodid im Wasserbad-Schießofen und Umkristallisieren des Reaktionsproduktes aus Alkohol wurden rote Nadelchen mit schönem Oberflächenglanz vom Schmp. 208° erhalten. Die Verbindung löst sich in Alkohol und Wasser mit roter Farbe. Sie enthält 2 Atome Jod und ist als ein am Zentral-Kohlenstoff substituiertes Pseudo-isocyanin, das außerdem noch 1 Mol. CH₃J enthält, aufzufassen. Ausbeute ca. 65% der Theorie.

0.1386 g Sbst.: 0.0582 g AgJ. — C₃₁H₂₇N₃J₂. Ber. J 36.51. Gef. J 36.53.

Aus Alkohol wurde ein Dipikrat in orangefarbenen Nadelchen vom Zers.-Pkt. 253°, die kein Halogen mehr enthielten, erhalten.

0.001887 g Sbst.: 0.2352 ccm N (18°, 737 mm)⁸⁾.
C₄₃H₃₁O₁₄N₉. Ber. N 13.85. Gef. N 14.17.

Kondensation von Trichinolyl-methan mit Benzalchlorid.

Trichinolyl-methan wurde mit überschüssigem Benzalchlorid 1/4 Stde. gekocht. Die ausgeschiedenen roten Blättchen vom Schmp. 245° konnten nicht umkristallisiert werden. Sie enthalten 3 Atome Cl. Beim Alkalischmachen wurde statt der zugehörigen, am Stickstoff die Gruppe C₆H₅CHCl enthaltenden Base wieder Trichinolyl-methan erhalten.

0.1286 g Sbst.: 0.0906 g AgCl. — C₃₁H₂₆N₃Cl₃. Ber. Cl 17.88. Gef. Cl 17.43.

Durch 1-stdg. Kochen derselben Komponenten wurde ein violetter Krallbrei erhalten, der zunächst mit Äther ausgewaschen und dann mehrmals mit verd. Ammoniak ausgekocht wurde. Das heiße Filtrat wurde mit einer heißen, wässrigen Jodkalium-Lösung versetzt, worauf schon in der Hitze rote Flocken ausfielen, die mit kaltem Wasser ausgewaschen und mit Äther nachgewaschen wurden. Durch Lösen in Pyridin und Fällen mit Alkohol wurden rote Nadeln erhalten, die sich mit roter Farbe und gelbroter Fluorescenz lösten. Die Verbindung enthält noch Halogen, das durch Alkali nicht abgespalten wird. Der Schmelzpunkt liegt über 330°. Ausbeute 30% d. Th. Der Körper ist ein am Zentral-Kohlenstoff substituiertes Chinolinrot.

0.0937 g Sbst.: 0.0354 g AgJ. — C₃₅H₂₄N₃J. Ber. J 20.69. Gef. J 20.42.

Durch sehr langes Erhitzen im Wasserbad-Schießofen (48 Std.) gelang es, an den Farbstoff Methyljodid anzulagern, was eine geringfügige Verschiebung der Farbe nach Orangerot ohne Veränderung der Fluorescenz hervorrief. Die Verbindung spaltete beim Versuch, sie umzukristallisieren, wieder Methyljodid ab.

Chinolinrot aus Dichinolyl-methan und Methylenjodid.

symm. Dichinolyl-2-methan wurde mit wenig überschüssigem Methylenjodid kurze Zeit vorsichtig erhitzt, bis eine Reaktion eintrat. Dann wurde mit wenig Pyridin kräftig aufgekocht und der beim Erkalten ausfallende Niederschlag zur Entfernung des beigemischten Di-pyridin-methylenjodids mit Wasser aufgekocht und dann heiß abfiltriert. Durch Umkristallisieren aus Pyridin wurden schöne goldglänzende Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt über 330° lag. Ausbeute 15—20% d. Th. Die Verbindung enthält an Stelle der Phenylgruppe des Original-Chinolinrots ein Wasserstoffatom.

0.1074 g Sbst.: 0.0609 g AgJ. — 0.005833 g Sbst.: 0.348 ccm N (17°, 737 mm).
C₂₀H₁₈N₂J. Ber. N 6.83, J 30.94. Gef. N 6.81, J 30.65.

⁸⁾ Die Mikroanalysen verdanken wir Hrn. cand. Walter Schmidt.

Kondensation von *symm.* Dichinolyl-2-methan mit Äthylenbromid.

Dichinolyl-methan, mit wenig überschüssigem Äthylenbromid 2–3 Stdn. erhitzt, lieferte eine grünglänzende Krystallmasse, die mit Äthylenbromid und Äther ausgewaschen, in verd. Salzsäure und etwas Alkohol durch Erwärmen zur Lösung gebracht, vom Ungelösten abfiltriert, mit ziemlich wenig Äther überschichtet, mit Alkali übersättigt und kräftig durchgeschüttelt wurde. Es ging dabei eine Base mit weinroter Farbe in den Äther, fiel dann aber in grünglänzenden Krystallen wieder aus, die mit Alkohol ausgewaschen wurden. Das rötlich gefärbte, grün fluoreszierende Filtrat wurde auf $\frac{1}{4}$ seines Volumens eingedampft und in der Hitze mit einer wäßrigen Kaliumjodid-Lösung versetzt.

Es fielen schon in der Hitze rote Nadelchen aus, die mit kaltem Wasser ausgewaschen, mit Äther nachgewaschen und aus heißem Wasser umkristallisiert wurden. Sie lösen sich mit blaßroter Farbe und grüner Fluorescenz. Der Schmelzpunkt liegt über 330° . Die Verbindung enthält noch Halogen, das durch Alkali nicht abgespalten wird. Sie ist daher durch Anlagerung von Äthylenbromid und darauffolgenden Ringschluß entstanden, analog der Bildung des Chinolinrots.

0.0051022 g Sbst.: 0.314 ccm N (22° , 740 mm). — C₃₁H₁₇N₂J. Ber. N 6.6. Gef. N 6.77.

Aus der oben erwähnten grünglänzenden Krystallmasse wurden durch Umkristallisieren lange, prachtvoll grün schillernde Nadeln vom Schmp. 197 bis 198° erhalten, die sich mit bordeauxroter Farbe lösten. Die Verbindung ist basisch und bildet 2 Reihen Salze; durch wenig Säure wird die Farbe nach Rotviolett aufgehellt, mehr Säure bewirkt Entfärbung. Durch Umkristallisieren aus hochsiedenden Lösungsmitteln wurden daraus quadratische, messingglänzende Tafeln erhalten, die sich in ihrem Verhalten von der erwähnten Base nicht im geringsten unterschieden. Durch Lösen in kaltem Pyridin und Fällen mit Alkohol wurden die gelbbraunen Tafeln wieder in grünschillernde Nadeln zurückverwandelt. Über die Verbindung wird noch berichtet werden.

Durch 2-stdg. Kochen von Trichinolyl-methan mit überschüssigem Äthylenbromid und Umkristallisieren der abgeschiedenen Krystalle aus viel Alkohol wurden grünglänzende Prismen erhalten, die bei 330° noch nicht geschmolzen waren. Beim Behandeln mit Alkali trat Spaltung zu Trichinolyl-methan ein. Die Verbindung enthält merkwürdigerweise nur 1 Atom Brom, auch geht aus der Analyse hervor, daß sie noch Sauerstoff enthält. Es muß daher angenommen werden, daß das zunächst entstehende Anlagerungsprodukt von Äthylenbromid an Trichinolyl-methan schon mit Spuren Wasser in dem Sinne reagiert, daß ein Br-Atom gegen eine OH-Gruppe ausgetauscht wird.

0.1118 g Sbst.: 0.0390 g AgBr. — 0.1220 g Sbst.: 9 ccm N (21° , 742.5 mm). — 0.1054 g Sbst.: 0.2668 g CO₂, 0.0437 g H₂O.

C₃₀H₂₄ON₂Br. Ber. C 68.96, H 4.63, N 8.05, Br 15.3. Gef. C 69.06, H 4.64, N 8.34, Br 14.88.