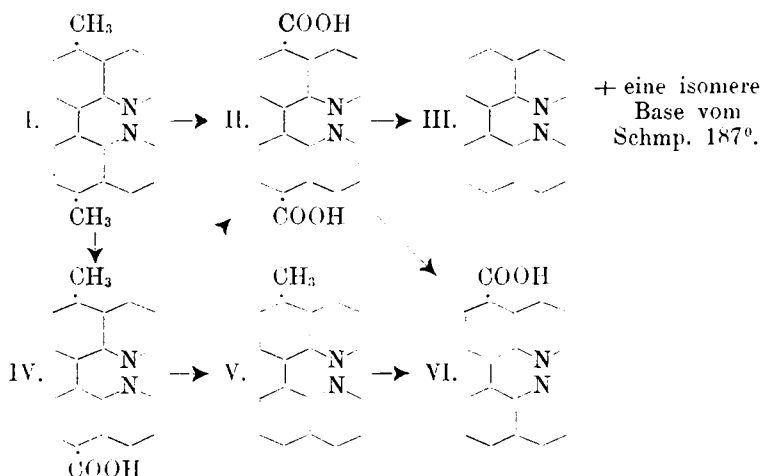


96. Zyg. v. Jakubowski und St. v. Niementowski:
Über Carbonsäuren des 8.8'-Dichinolyls.

[Vorgelegt d. Akademie d. Wissensch. in Krakau i. d. Sitzung v. 1. Februar 1909.]

(Eingegangen am 4. Februar 1909.)

Über Säuren der Dichinolye liegen bisher keine Mitteilungen vor. Dieser Umstand, sowie die Rücksicht auf nahe Beziehungen dieser Körper zu den im hiesigen Laboratorium studierten Oxydationsprodukten der Chinacridinderivate, veranlaßten die vorliegende Untersuchung. Die Arbeit sollte ursprünglich auf das Studium der Oxydationsprodukte des von dem einen von uns und Seifert¹⁾ dargestellten 5.5'-Dimethyl-8.8'-dichinolyls beschränkt bleiben; es wurden auch tatsächlich die beiden von dieser Base derivierenden Säuren: 5'-Methyl-8.8'-dichinolyl-5-carbonsäure und 8.8'-Dichinolyl-5.5'-dicarbonsäure dargestellt:



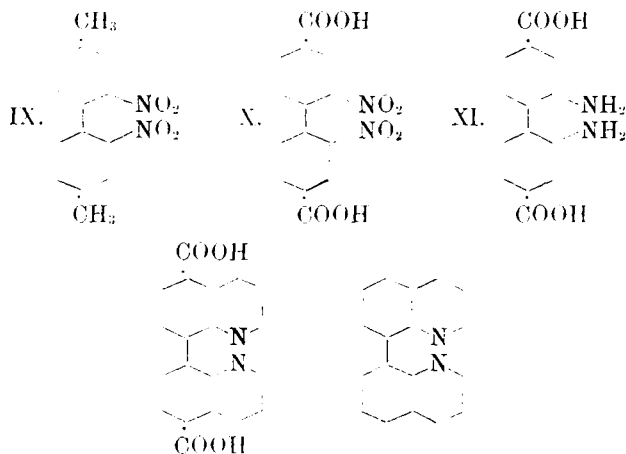
Durch trockne Destillation unter vermindertem Druck wurde die Monocarbonsäure (Formel IV) in ein neues 5-Methyl-8.8'-dichinolyl (Formel V) übergeführt und dieses ergab bei der Oxydation eine 8.8'-Dichinolyl-monocarbonsäure (Formel VI), welche auch unter den Produkten der trocknen Destillation der Dichinolyldicarbonsäure (Formel II) aufgefunden wurde. Als Hauptprodukt dieser letzteren Reaktion tritt ein Basengemisch auf, welches aus 8.8'-Dichinolyl und einem um ca. 20° niedriger schmelzendem Isomeren besteht. Dadurch wurde eine nähere Untersuchung der Sache zur Notwendigkeit, da das

¹⁾ St. von Niementowski und M. Seifert, diese Berichte **38**, 765 [1905].

Auftreten zweier raumisomerer Formen des 8.8'-Dichinolyls, die zu einander im Verhältnis folgender Raumbilder stehen durften:



von vornherein nicht ausgeschlossen werden konnte. Wir versuchten also, die 8.8'-Dichinolyldicarbonylsäure auf einem anderen, als dem eingangs angedeutetem Wege darzustellen. Dieses gelang mit befriedigender Ausbeute ausgehend vom 2.2'-Dinitro-4.4'-dimethyldiphenyl¹⁾ durch Vermittlung folgender Zwischenglieder:



Merkwürdigerweise ergab die hier gewonnene Dichinolyldicarbonylsäure bei der trocknen Destillation in luftverdünntem Raum ein einheitliches, mit jenem von dem einen von uns und Seifert dargestellten 8.8'-Dichinolyldicarbonyl identisches Produkt. Als Argument gegen die Möglichkeit der Existenz eines anderen, vielleicht raumisomeren Dichinolyls, kann dieses Ergebnis so lange nicht gelten, bis durch Wiederholung mit größeren Materialmengen der ersten Reaktionsreihe die dort erhaltenen Resultate genügend erklärt werden.

Das Studium dieser Verbindungen bietet deswegen größeres Interesse, weil die Isomerieverhältnisse in der Chinolinreihe in mancher Hinsicht noch unzureichend erforscht sind. Um diese Behauptung zu stützen, erinnern wir an die im Laufe der Zeit scheinbar völlig vergessene

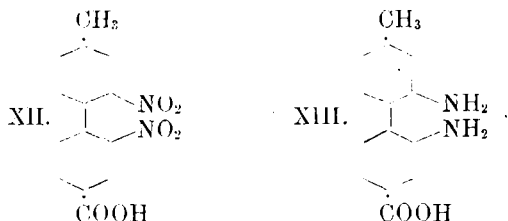
¹⁾ St. v. Niementowski, diese Berichte **34**, 3332 [1901].

Angelegenheit der beiden isomeren Chinolin-*ana*-carbonsäuren, ihrer Cyanide und entsprechender Chinolinsulfosäuren. Im Jahre 1886 fanden Lellmann und Alt¹⁾, daß durch gewisse Modifikationen in der Darstellung der von Schlosser und Skraup²⁾ gewonnenen Chinolin-*ana*-carbonsäure, an Stelle der oberhalb 357° schmelzenden Verbindung, eine andere, von den Entdeckern als Pseudochinolin-*ana*-carbonsäure bezeichnete, bei 338° schmelzende Substanz entsteht. Lellmann und Lange³⁾, sowie Lellmann und Reusch⁴⁾ fanden dann gewisse Unterschiede in den Eigenschaften der auf verschiedenen Wegen dargestellten, bestimmt zur Reihe der *ana*-Verbindungen gehörenden Chinolincarbonsäure-nitrile, ja Lellmann⁵⁾ neigt selbst zur Ansicht hin, daß die diesen Nitrilen zugrunde liegenden Sulfonsäuren analoge feinere Isomerien aufweisen. Eine nähere Vorstellung über diese Isomerien könnte man erlangen auf Grund der Annahme verschiedener Konstitution des Pyridinringes im Sinne der beiden Chinolinschemata



oder im Rahmen der Diagonalformel des Chinolins in der Asymmetrie des γ -Kohlenstoffatoms des Pyridinringes. Diese hier kurz skizzierten, recht auffallenden Verhältnisse blieben unaufgeklärt. Nach dem frühzeitigen Hinscheiden Lellmanns blieb die Angelegenheit unberührt; wir finden in der Literatur keine Äußerung von Seiten Skraups, trotz mancher Mängel, welche beim Studium der Mitteilungen Lellmanns und seiner Mitarbeiter zum Vorschein kommen.

Durch Oxydation des 2,2'-Dinitro-4,4'-dimethyl-diphenyls mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht neben der Dicarbonsäure auch die 2,2'-Dinitro-4'-methyl-diphenyl-4-carbonsäure, welche durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in die entsprechende Diamino-monocarbonsäure übergeführt wurde:



¹⁾ Eugen Lellmann u. Hermann Alt, Ann. d. Chem. **237**, 318 [1887].

²⁾ A. Schlosser u. Z. d. H. Skraup, Monatsh. f. Chem. **2**, 518 [1882].

³⁾ Eug. Lellmann u. G. Lange, diese Berichte **20**, 1446, 3084 [1887].

⁴⁾ Eug. Lellmann u. H. Reusch, diese Berichte **21**, 397 [1888].

⁵⁾ Eug. Lellmann, diese Berichte **20**, 2172 [1887].

I. Teil.

Oxydation des 5.5'-Dimethyl-8.8'-dichinolyls.

Bezüglich der Oxydation des 5.5'-Dimethyl-8.8'-dichinolyls sei einleitend hervorgehoben, daß hier gegen Erwarten anfänglich große Schwierigkeiten überwunden werden mußten. In der Chinolinreihe erfolgt gewöhnlich die Oxydation der Methylgruppen in der *ana*-Stellung des Chinolinringes am glattesten; dagegen führten in unserem Falle zum Ziel weder die Oxydationsversuche mit Kaliumpermanganat in saurer oder alkalischer Lösung, noch mit Salpetersäure (spez.-Gew. 1.4) und zwar bei wochen-, ja sogar monatelanger Einwirkungsdauer; auch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und Bleisuperoxyd, oder die Einwirkung von Chromsäureanhydrid und Eisessig, haben kein irgend greifbares günstiges Resultat gezeitigt. Auch die Versuche des Anschlusses einer ungesättigten Seitenkette an beide Methylgruppen durch Kondensation mit Benzaldehyd, resp. die Darstellung eines Phthalons, mißglückten ¹⁾.

Erst mit Chromsäureanhydrid in schwefelsaurer Lösung wurden günstigere Resultate erzielt. Dieser auffallende Unterschied in der Wirkungsweise des Chromsäureanhydrides in essigsaurer und in

¹⁾ Gelegentlich der Untersuchung des Kondensationsproduktes mit Phthalsäureanhydrid und zwar während der Rückgewinnung der Base, wurde die Existenz eines basischen Hydrochlorides $C_{20}H_{16}N_2 \cdot HCl + 4aq$ konstatiert, welches verschieden ist von dem von v. Niementowski und Seifert (l. c.) beschriebenen Salz $C_{20}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$. Aus letzterem, dem normalen Chlorhydrat, entsteht das basische Salz beim vorsichtigen Versetzen der wäßrigen Lösung mit zur Zersetzung des Salzes unzureichenden Mengen von Ammoniak. Filtriert man von geringer Abscheidung der freien Base ab und läßt ruhig erkalten, so krystallisiert das basische Chlorhydrat in langen, seideglänzenden und recht schwer löslichen Nadeln.

0.1872 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 120°: 0.0325 g H_2O . — 0.2668 g Sbst. (lufttrocken): 0.0941 g Ag Cl.

$C_{20}H_{16}N_2 \cdot HCl + 4aq$. Ber. H_2O 18.35, Cl 9.03.

Gef. » 17.42, » 8.73.

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß bei wiederholten Darstellungen des Dimethyl-dichinolyls, ein paarmal die Verwendung von größeren Mengen konzentrierter Schwefelsäure bei der Kondensation sich zweckdienlich erwies. Die Kondensation wird am besten in Porzellanschalen oder Kasserolen durchgeführt, weil besonders gegen Ende der Reaktion die immer dicker werdenden Massen leicht an den Gefäßwänden anbrennen, demnach energisch gemischt werden müssen. Je höher bis zum gewissen Grade die Temperatur gegen Ende des Kondensationsvorganges war, desto reiner ist die isolierte Base, doch gleichzeitig desto geringer die Ausbeute infolge teilweiser Verkohlungen. Die Ausbeute erreicht 70–80% der theoretisch berechneten.

schwefelsaurer Lösung steht nicht vereinzelt da, analoge Beobachtungen wurden von O. Fischer und H. van Loo¹⁾ am sog. β -Dichinoly gemacht, welches mit Chromsäure in essigsaurer Lösung *m*-Chinolincarbonsäure und in schwefelsaurer Lösung eine Pyridylchinolincarbonsäure ergab.

Die Oxydation des Dimethyldichinolylsulfats mit Chromsäureanhydrid ergibt verschiedene Resultate, je nach der Temperatur und Konzentration der reagierenden Massen; es entsteht nämlich in der Hitze fast ausschließlich Methyl-dichinoly-monocarbonsäure und in der Kälte Dichinolydicarbonsäure, trotz Verwendung gleicher, zur Oxydation beider Methylgruppen hinreichender Mengen Chromsäureanhydrids in beiden Fällen.

Auf Grund zahlreicher Versuche wurde zur Darstellung der Methyl-dichinoly-carbonsäure folgendes Verfahren ausgearbeitet: Je 1 Teil Dimethyldichinoly wird in 10 Teilen 50-proz. Schwefelsäure aufgelöst und langsam in der Kälte mit einer konzentrierten Lösung von je 1.41 Teilen Chromsäureanhydrid (welche zur Oxydation beider Methylgruppen hinreichen) versetzt. Es scheidet sich ein krystallinischer gelber Niederschlag eines sehr beständigen Chromates aus, welches erst nach starkem Einengen der Flüssigkeit im Wasserbade unter Auflösung langsam zu reagieren beginnt, wobei die Entwicklung von Kohlensäure und deutlicher Geruch nach Essigsäure auftreten. Sobald die Barreswillsche Reaktion in den zeitweise zu entnehmenden Proben keine Chromsäure mehr zu erkennen gibt, wird das Erhitzen unterbrochen und das Oxydationsprodukt nach weiter unten ausführlich anzugebenden Vorschriften verarbeitet. Mit einer einzigen Ausnahme, wo sich auch geringe Quantitäten der Dicarbonsäure vorfanden, wurde hier regelmäßig die Monocarbonsäure als alleiniges festes Reaktionsprodukt aufgefunden.

Zur Darstellung der Dichinoly-dicarbonsäure wird die Oxydation der Suspension des Chromats durch portionenweises Eingießen der konzentrierten Schwefelsäure bis zur Erlangung einer klaren Lösung eingeleitet. In welchem Maße die Erhöhungen der Säurekonzentration und der Temperatur maßgebend sind, ergibt sich aus folgender Versuchsanordnung: 15 g Dimethyldichinoly, gelöst in 100 g 50-prozentiger Schwefelsäure, gemischt mit 21.2 g Chromsäureanhydrid, mußten zur Einleitung und Beendigung der Reaktion sukzessive mit 70 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt werden, wobei die Temperatur nicht über 30° stieg. Das Reaktionsprodukt wurde in der Regel erst nach 24-stündigem Stehen verarbeitet mit dem Resultate, daß neben der Di-

¹⁾ O. Fischer u. H. van Loo, diese Berichte **19**, 2476 [1886].

chinolyl-dicarbonsäure nur geringe Quantitäten der Methylchinolyl-monocarbonsäure isoliert werden konnten.

Es würde höchst sonderbar erscheinen, wenn die Entstehung der Methylchinolyl-monocarbonsäure an das Einhalten einer höheren Temperatur gebunden wäre, dahingegen die Bildung des höheren Oxydationsprodukts, nämlich der Dichinolyl-dicarbonsäure, immer bei niedrigeren Temperaturen günstiger verlaufen sollte, natürlich unter der Voraussetzung, daß die anderen Reaktionsbedingungen, in erster Linie die Konzentrationsverhältnisse, die nämlichen bleiben. Durch Anordnung zweier Versuchsreihen in der Kälte und in der Wärme mit gleichen Quantitäten der Ausgangsmaterialien, gelöst in konzentrierter Schwefelsäure konnte, wie vorauszusehen war, festgestellt werden, daß die Oxydation des Dimethylchinolyls zur Dicarbonsäure unter intermediärer Bildung der Monocarbonsäure des Methylchinolyls vor sich geht — denn beim Oxydieren in der Wärme entstand die Dichinolyl-dicarbonsäure neben der Methylchinolyl-carbonsäure, während diese letztere, für sich in konzentrierter Schwefelsäure oxydiert, ebenfalls die Dicarbonsäure des Dichinolyls ergab. Wir fanden weiter, daß bei 0° die Oxydation in konzentrierter Schwefelsäure gar nicht vor sich geht, bei Zimmertemperatur höchst wahrscheinlich äußerst langsam und erst bei 50° rasch verläuft. Wenn also, wie erwähnt, die Oxydation des Dimethylchinolyls in ca. 30-prozentiger Schwefelsäurelösung¹⁾ in Porzellanschalen durch Erwärmen im Wasserbade eingeleitet, als Reaktionsprodukt regelmäßig die Methylchinolyl-carbonsäure ergibt, so muß dieses einer durch langsames Eindampfen der Lösung erreichbaren, diesem Reaktionsverlaufe besonders günstigen Konzentration zugeschrieben werden, und der fast gänzliche Mangel an Dichinolyl-dicarbonsäure erklärt sich vielleicht durch einen gewissen schützenden Einfluß, welchen die bereits gebildete Carboxylgruppe auf die noch unangegriffene Methylgruppe ausüben kann, ähnlich wie dies schon öfters bei einfacheren Chinolinderivaten beobachtet worden ist²⁾.

Zur Abscheidung der reinen Produkte aus der resultierenden Oxydationsmasse wurden verschiedene Verfahren versucht; z. B. wurden die mit Wasser verdünnten Flüssigkeiten aufgeköcht, in überschüssige Ammoniaklösung eingegossen, nach Abfiltrieren des ausgefällten Chromhydroxyds die gebildeten Säuren durch vorsichtiges

¹⁾ Diese ungefähre Konzentration ergibt sich nach Berücksichtigung derjenigen Wasserquantitäten, welche zur Auflösung des Chromsäureanhydrids verwandt werden.

²⁾ Man vergleiche die Literaturangaben in der Arbeit von W. v. Miller, diese Berichte **23**, 2256 [1890].

Ansäuern mit Essigsäure ausgefällt, in Form der Kalium- resp. der Ammoniumsalze gereinigt und von einander getrennt. Trotz der geringen Löslichkeit des Ammoniumsalzes der Methyl-dichinolyl-carbonsäure ist jedoch dieses Verfahren zur Darstellung reiner Säuren wenig geeignet. Vorteilhafter gestaltet sich die Gewinnung der Säuren, wenn aus ursprünglichen, mit Wasser verdünnten Reaktionsmassen, in der Kälte, durch portionsweises vorsichtiges Versetzen mit Ammoniak, bis zu dem Zeitpunkte der beginnenden Ausfällung des Chromhydrats, die Säuren abgeschieden werden. Durch Kochen mit aufgeschlämmtem Bariumcarbonat und mehrmaliges Umkrystallisieren der schwer löslichen Bariumsalze aus kochendem Wasser werden schließlich Krystallisationen reiner Salze erhalten, welche mit Salzsäure zersetzt, reine Dichinolylsäuren ergaben. Die Trennung der Dichinolyl-dicarbonsäure von der Methyl-dichinolyl-monocarbonsäure kann auf Grund großer Löslichkeitsunterschiede in Salzsäure leicht bewirkt werden; letztere Säure ist auch in stark verdünnter Salzsäure leicht löslich, während Dichinolyl-dicarbonsäure in der Kälte auch in 20-prozentiger Salzsäure unlöslich ist. Die letzten Spuren der Monocarbonsäure können durch Auflösen der Säuren in heißer, konzentrierter Salzsäure entfernt werden; während des Erkaltes scheidet sich ausschließlich die Dicarbonsäure krystallinisch aus und bleibt nach Auswaschen mit Wasser völlig rein, farblos und frei von der Monocarbonsäure auf dem Filter zurück.

Die Ausbeute an Säuren im Verhältnis zur angewandten Base beträgt kaum 25%; kleine Anteile des Ausgangsmaterials können aus den chromhaltigen Laugen zurückgewonnen werden; bedeutendere Mengen fallen tiefer gehenden Oxydationsvorgängen anheim, als deren Produkte gewisse dunkel gefärbte, nicht näher untersuchte Massen, neben etwas Essigsäure und Kohlensäure, resultieren.

5'-Methyl-8.8'-dichinolyl-5-carbonsäure (Formel IV).

Angeichts der praktischen Unlöslichkeit in sämtlichen öfters gebrauchten Solvenzien mußte diese Säure zur Analyse gereinigt werden durch nochmalige Überführung in das Bariumsalz, Umwandlung mittels Kaliumcarbonat in das Kaliumsalz, öfteres Umkrystallisieren desselben, in-Freiheit-Setzen der Säure mittels Essigsäure, Auswaschen am Filter mit Wasser und Austrocknenlassen an der Luft.

0.1168 g Sbst.: 0.3271 g CO₂, 0.0487 g H₂O. — 0.1535 g Sbst.: 12.2 ccm N (15°, 723 mm).

C₂₀H₁₄O₂N₂. Ber. C 76.43, H 4.47, N 8.91.

Gef. » 76.38, » 4.67, » 8.85.

Zur Feststellung der Reinheit und des Molekulargewichts wurde die Säure mit $\frac{1}{10}$ -n. Lauge, unter Anwendung des Phenolphthaleins als Indicator, titriert.

0.2465 g Sbst.: 7.88 cem $\frac{1}{10}$ -Lauge. — 0.2465 g Sbst.: 7.9 $\frac{1}{10}$ -Lauge.
Mol.-Gew. Ber. 314. Gef. 312.9, 312.

Methyldichinoly-carbonsäure stellt ein weißes, feines Mehl dar dessen krystallinische Struktur erst bei 500-facher Vergrößerung unter dem Mikroskop erkennbar ist; es besteht aus konzentrisch zu kugeligen Gebilden vereinigten Nadelchen. Schmelzpunkt und Zersetzungspunkt 331—332°. Die Säure hat amphoteren chemischen Charakter; unlöslich in Wasser und in verdünnter Essigsäure. Mit konzentrierter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 280° erhitzt, bleibt sie größtenteils unverändert, ein geringer Teil fällt der Verkohlung anheim.

Ammoniumsalz, $C_{19}H_{13}N_2.COOH + 3H_2O$. Krystallisiert in länglichen, rhombischen Täfelchen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind, während des Kochens in wäßriger Lösung dissoziieren und Ausscheidungen freier Säure ergeben. Auch beim Trocknen an der Luft verliert das Salz langsam Ammoniak; es wurde demnach zur Analyse in einem etwas Ammoniak enthaltenden Exsiccator über Ätzkalk getrocknet. Bei 120° im Trockenschrank verliert das Salz sein Krystallwasser und Ammoniak; es bleibt, wie eine Stickstoffbestimmung zeigte, die reine Säure zurück.

0.131 g Sbst.: 12.35 cem N (10.2°, 733 mm). — 0.3491 g Sbst. verloren bei 120°: 0.0653 g H_2O und NH_3 . — 0.1092 g derart getrockneter Sbst.: 8.5 cem N (11.5°, 736 mm).

$C_{19}H_{13}N_2.COOH + 3H_2O$ Ber. N 10.93. $NH_3 + H_2O$ 18.42.
Gef. » 10.82, » 18.71.

$C_{20}H_{14}N_2O_2$. Ber. N 8.93. Gef. N 8.86.

Kaliumsalz, $C_{19}H_{13}N_2.COOK + 5H_2O$. In Wasser ziemlich leicht lösliche, silberglänzende Blättchen.

0.2841 g Sbst. verloren bei 130°: 0.057 g H_2O . — 0.2271 g derart getrockneter Sbst.: 0.0523 g K_2SO_4 .

$C_{19}H_{13}N_2.COOK + 5H_2O$. Ber. aq 20.35. Gef. aq 20.06.

$C_{19}H_{13}N_2.COOK$. Ber. K 11.11. Gef. K 10.34.

Bariumsalz, $(C_{19}H_{13}N_2.COO)_2Ba + 12H_2O$. Feine, verwachsene Säulchen; in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in heißem Wasser löslich nach längerem Kochen. Die wäßrigen Lösungen des Salzes werden durch Kohlensäure nicht zersetzt; durch Schwefelsäure ist die Ausfällung des Bariumsulfats unvollständig. Das meiste Krystallwasser entweicht unterhalb 100°, die letzten anderthalb Molekeln erst zwischen 120—150°; das getrocknete Salz ist sehr hygroskopisch.

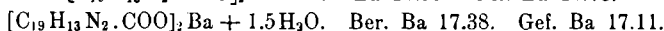
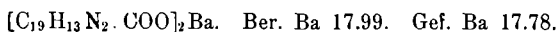
0.415 g Sbst.: bei 100° 0.081 g H_2O , bis 150°: 0.091 g H_2O . — 0.11 g Sbst. bei 130°: 0.0243 g H_2O . — 0.2401 g Sbst. bei 100°: 0.0461 g H_2O .



Ber. $10.5\text{H}_2\text{O}$ 19.29, $12\text{H}_2\text{O}$ 22.07.

Gef. » 19.52, 19.20, » 21.93, 22.10.

0.082 g bei 150° getrockneter Stbst.: 0.0245 g BaSO_4 . — 0.194 g bei 100° getrockneter Stbst.: 0.0564 g BaSO_4 .



Das Silbersalz wurde nicht in analysenreinem Zustande dargestellt; es bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln, die am Licht dunkler werden. Es enthält kein Krystallwasser.

Chlorhydrat, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\cdot 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$, krystallisiert in silberglänzenden, mikroskopischen Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind. Beim Trocknen auf 130° verliert es neben Krystallwasser auch einen Teil des Chlorwasserstoffs, und zwar annähernd die Hälfte seines Gehalts. Genauere Bestimmungen mußten vorläufig wegen Materialmangel unterbleiben.

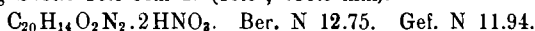
0.1722 g Stbst.: 0.1204 g AgCl . — 0.1408 g Stbst. gaben bei 130° 0.0164 g $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$.



Gef. » 17.29, » 11.65.

Nitrat, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\cdot 2\text{HNO}_3$, in Wasser ziemlich leicht lösliche, kleine Blättchen.

0.1014 g Stbst.: 10.5 ccm N (10.5° , 735.5 mm).

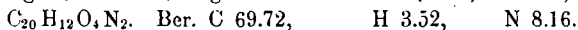


Das Sulfat bildet in Wasser leicht lösliche, kleine, konzentrisch verwachsene Blättchen von lebhaftem Perlmutterglanz.

8.8'-Dichinoly-5.5'-dicarbonsäure (Formel II).

Da die Dichinoly-dicarbonsäure ähnlich der oben beschriebenen Methyldichinoly-carbonsäure in organischen Solvenzien und in Wasser praktisch unlöslich ist, wurde das durch Behandeln mit konzentrierter Salzsäure gewonnene, annähernd reine Material durch Auflösen in Lauge, Ausfällen mit Salzsäure und Auswaschen mit Wasser zur Analyse weiter gereinigt.

0.1393 g Stbst.: 0.3577 g CO_2 , 0.0488 g H_2O . — 0.123 g Stbst.: 0.314 g CO_2 , 0.0517 g H_2O . — 0.1301 g Stbst.: 9.7 ccm N (20.3° , 730 mm).



Gef. » 69.62, 70.03, » 4.70, 3.92, » 8.16.

0.3436 g Stbst. verbrauchten beim Titrieren 19.05 ccm $n/10$ -Kalilauge; woraus das Äquivalentgewicht 180.3 statt des berechneten 172.1 sich ergibt.

Die Säure hat undeutliche mikrokrystallinische Struktur. Im Gegensatz zur Monocarbonsäure besitzt sie keine basischen Eigenschaften mehr. Im zugeschmolzenen Rohr mit konzentrierter Salzsäure unterliegt sie auch bei 340° keiner nennenswerten Veränderung. Im

Capillarrohr schwärzt sich der Körper bei 410° und schmilzt unter Zersetzung bei 415°.

Ammoniumsalz, $C_{18}H_{10}N_2[COO.NH_4]_2 + H_2O$; mikroskopische, glänzende Blättchen; in Wasser bedeutend leichter löslich, als das entsprechende Salz der Monocarbonsäure.

0.0695 g Sbst.: 8.6 ccm N (9.8°, 738 mm). — 0.0931 g Sbst.: 11.45 ccm N (13.5°, 743 mm). — 0.0561 g Sbst. verloren bei 140° 0.0075 g Wasser und Ammoniak.

$C_{18}H_{10}N_2[COO.NH_4]_2 + H_2O$. Ber. N 14.17, $NH_3 + H_2O$ 13.17.
Gef. » 14.36, 14.16, » » 13.37.

Kaliumsalz, $C_{18}H_{10}N_2[COOK]_2 + 5 H_2O$. Mikroskopische Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser. Die Richtigkeit des Metallgehaltes ergibt sich aus bereits angegebenen Titrierversuchen; der Krystallwassergehalt wurde durch Trocknen bei 115° ermittelt.

0.1517 g Sbst.: 0.0271 g H_2O .

$C_{18}H_{10}N_2[COOK]_2 + 5 H_2O$. Ber. H_2O 17.65. Gef. H_2O 17.87.

Silbersalz bildet mikroskopische, in Wasser schwer lösliche Blättchen. Das analysierte Bariumsalz stammte aus der Säure anderer Gewinnung, seine Beschreibung wird im II. Teil der Arbeit gegeben.

Abbau beider, aus der Oxydation des 5.5'-Dimethyl-8.8'-dichinolyls hervorgegangener Säuren.

Außer denjenigen Rücksichten, welche bereits eingangs erwähnt wurden und die den Abbau beider, im vorhergehenden Abschnitt beschriebener Säuren notwendig machten, bestimmte uns zum Studium der Abspaltung der Carboxylgruppe der einbasischen Säure die Überlegung, daß eine strenge Feststellung ihrer Zusammensetzung auf diesem Wege am leichtesten zu erbringen sei. Es darf nicht vergessen werden, daß eine einbasische Carbonsäure während der Oxydation des Dimethyl-dichinolyls aus intermediär gebildeter Dicarbonsäure infolge Abspaltung der Kohlensäure entstehen kann. Bei oberflächlicher Betrachtung des Oxydationsvorganges drängt sich sogar diese Auffassung unmittelbar auf, da die Tatsache der Entstehung dieser Monocarbonsäure in der Wärme unter gleichzeitiger Kohlensäure-Entwicklung damit im Einklang zu stehen scheint. Ob die gebildete einbasische Säure ein Derivat des Dichinolyls oder des Methyl-dichinolyls sei, kann durch die Ergebnisse der Elementaranalyse nicht endgültig entschieden werden, da die Unterschiede in der Zusammensetzung beider Körper, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

$C_{19}H_{12}N_2O_2$. C 75.95, H 4.06, N 9.42,
 $C_{20}H_{14}N_2O_2$. » 76.43, » 4.47, » 8.93,

ziemlich unbedeutend sind.

Bei der experimentellen Verfolgung der Abspaltung der Carboxylgruppen mittels Zinkstaub-Destillation oder durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren wurden negative Resultate erhalten, dagegen konnten bei Anwendung der trocknen Destillation unter vermindertem Druck dem Reinigungsprozesse zugängliche Produkte gewonnen werden.

5'-Methyl-8.8'-dichinolyl (Formel V).

Durch Destillation der Methyl-dichinolyl-carbonsäure unter vermindertem Druck wurde eine dunkelgelbe, glasige Masse erhalten, welche, in verdünnter Salzsäure gelöst und mit überschüssigem Ammoniak versetzt, die Fällung reiner, von mitgerissener Säure freier Base ergab. Durch vorsichtige Neutralisation der ammoniakalischen Filtrate mit Essigsäure wurde diese geringe Quantität der Säure zurückgewonnen; die Base selbst wurde aus verdünntem Alkohol (die Lösung fluoresciert gelblich-grün) mehrmals bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert, anfänglich unter Zusatz von Tierkohle. Die Ausbeute beträgt bis 50 % von der angewandten Säure.

0.1055 g Sbst.: 0.3263 g CO_2 , 0.0521 g H_2O . — 0.1657 g Sbst.: 15.3 ccm N (15° , 722 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2$. Ber. C 84.37, H 5.24, N 10.39.

Gef. » 84.35, » 5.53, » 10.21.

Das Methyl-dichinolyl krystallisiert in farblosen, diagonalen Täfelchen vom Schmp. $211.5-212^\circ$; in Mischung mit 8.8'-Dichinolyl wurde ein mehrere Grade niedrigerer Schmelzpunkt beobachtet, was genügend die Verschiedenheit beider Substanzen illustriert. Leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, sehr leicht löslich bereits in kaltem Chloroform, dagegen bedeutend weniger löslich in Tetrachlorkohlenstoff; äußerst schwer löslich in Wasser und Äther.

Chlorhydrat, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O}$; in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, welche beim Trocknen auf 130° neben Krystallwasser auch teilweise Salzsäure verlieren. Auch im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und festem Ätzkali ist diese Abspaltung der Salzsäure zu beobachten. Die daraus sich ergebenden Ungenauigkeiten der analytischen Bestimmungen kompensieren sich annähernd. Wegen Mangel an Material konnten die Bestimmungen an lufttrocknem Salz nicht vorgenommen werden.

0.2214 g Sbst. verloren bei 130° 0.0497 g. — 0.1596 g Sbst. verloren im Vakuumexsiccator 0.0347 g. — 0.1717 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 0.1243 g Chlorsilber.

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 20.80. Gef. H_2O 22.45, 21.74.

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$. Ber. Cl 20.66. Gef. Cl 17.90.

Nitrat, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, bildet in Wasser sehr leicht lösliche Blättchen.

0.2296 g Sbst. verloren bei 140° 0.0259 g. — 0.1428 g Sbst. (bei 140° getrocknet): 17.1 ccm N (11°, 742 mm).

$C_{19}H_{14}N_2 \cdot 2 HNO_3 + 3 H_2O$. Ber. H_2O 11.97. Gef. H_2O 11.30.

$C_{19}H_{14}N_2 \cdot 2 HNO_3$. Ber. N 14.17. Gef. N 13.91.

Sulfat, $C_{19}H_{14}N_2 \cdot H_2SO_4 + 3 H_2O$; blaßgelbe, in Wasser äußerst leicht lösliche Blättchen.

0.1436 g Sbst.: 0.0767 g $BaSO_4$. — 0.0854 g Sbst.: 0.0469 g $BaSO_4$. — 0.1459 g Sbst. verloren bei 140° 0.0156 g H_2O .

$C_{19}H_{14}N_2 \cdot H_2SO_4 + 3 H_2O$. Ber. H_2SO_4 23.21, H_2O 12.80.

Gef. » 22.45, 23.08, » 10.69.

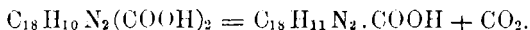
Chloroplatinat, $C_{19}H_{14}N_2 \cdot H_2PtCl_6$, orange Kryställchen, vorwiegend Sklette des Oktaeders.

0.1773 g Sbst.: 0.051 g Pt.

$C_{19}H_{14}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 28.67. Gef. Pt 28.76.

8.8'-Dichinoly-5'-carbonsäure (Formel VI).

Das Produkt der trocknen Destillation der Dichinolyldicarbon-säure wurde wie folgt verarbeitet: Die ganze Masse des glasig erstarrten Destillats löst man in Salzsäure und versetzt mit überschüssigem Ammoniak; dadurch werden die basischen Anteile ausgeschieden. Das ammoniakalische Filtrat gibt auf Zusatz überschüssiger Salzsäure geringe Ausscheidung der unveränderten, offenbar mitgerissenen Dicarbon-säure; die nunmehr vorsichtig neutralisierten Filtrate scheiden auf Zusatz essigsäuren Natriums eine Dichinoly-monocarbon-säure aus, welche aus der Dicarbon-säure durch Abspaltung einer Carboxylgruppe entstanden ist:



Die Ausbeute beträgt aus 6 g Dicarbon-säure ca. 1 g Monocarbon-säure. Zur Analyse wurde diese Säure durch Überführung in das Natrium- und Bariumsalz gereinigt; letzteres wurde in wäßriger Lösung mit Essigsäure zersetzt.

0.1439 g Sbst.: 0.3996 g CO_2 , 0.0554 g H_2O . — 0.1274 g Sbst.: 10.1 ccm N (10°, 734 mm).

$C_{19}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 75.95, H 4.04, N 9.35.

Gef. » 75.73, » 4.31, » 9.14.

Die Säure ist weiß, mikrokristallinisch und schmilzt bei 310—312°; sie ist amphoteren Charakters, sowohl in Laugen wie auch in starken Säuren löslich; praktisch unlöslich in organischen Solvenzien.

Dieselbe Säure wurde auch durch Oxydation des 5'-Methyl-8.8'-dichinolyls erhalten. 0.5 g dieser Base wurden in 15 g 50-prozentiger Schwefelsäure gelöst, mit 0.74 g Chromsäureanhydrid versetzt und in einer Porzellanschale auf ein kleines Volumen eingedampft.

Nachdem die Reaktion beendet war, wurde die Lösung mit Ammoniak versetzt, vom Chromhydroxyd abfiltriert und die freie Säure wie oben abgeschieden; sie schmolz sowohl für sich allein als in Mischung mit jener bei 310—312°.

Ammoniumsalz, $C_{18}H_{11}N_2 \cdot COO(NH_4) + 4 H_2O$. Mikroskopische Blättchen, die in Wasser, auch in Ammoniak, sehr schwer löslich sind, ein auffallender Unterschied im Vergleich zu Salzen der beiden anderen hier beschriebenen Säuren. Von vier Krystallwasser-Molekeln entweichen zwei bereits bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator, die beiden anderen erst bei 200°, bereits zusammen mit Ammoniak.

0.23965 g Sbst. verloren im Exsiccator 0.02035 g. — 0.1058 g Sbst. verloren bei 200° 0.0107 g H_2O und 0.0053 g NH_3 .

$C_{18}H_{11}N_2 \cdot COO(NH_4) + 4 H_2O$. Ber. 2 H_2O 9.26. Gef. 2 H_2O 8.49.

$C_{18}H_{11}N_2 \cdot COO(NH_4) + 2 H_2O$. » » 10.20. » » 10.11.

» NH_3 4.82. » NH_3 5.01.

Bariumsalz, $[C_{18}H_{11}N_2 \cdot COO]_2Ba + 11 H_2O$; verfilzte, glänzende Nadeln; in Wasser ziemlich schwer löslich.

0.3758 g Sbst. verloren bei 150° 0.0796 g H_2O und gaben 0.0923 g $BaSO_4$. — 0.2635 g Sbst.: 0.0666 g $BaSO_4$.

$[C_{18}H_{11}N_2 \cdot COO]_2Ba + 11 H_2O$. Ber. H_2O 21.22, Ba 14.71.

Gef. » 21.15, » 14.45, 14.25.

8.8'-DichinolyI und sein Isomeres (?).

Die basischen Anteile des Destillats der DichinolyI-dicarbonsäure, welche in alkoholischen Lösungen gelbgrün fluorescieren, wurden unter Anwendung der Tierkohle mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, wobei farblose Nadelchen in einer Ausbeute von ca. 40 % der theoretisch berechneten resultierten.

0.085 g Sbst.: 0.2625 g CO_2 , 0.0394 g H_2O . — 0.1095 g Sbst.: 10.68 ccm N (12.5°, 724 mm).

$C_{18}H_{12}N_2$. Ber. C 84.31, H 4.73, N 10.96.

Gef. » 84.22, » 5.19, » 10.98.

Obleich die Analysenresultate mit den für ein DichinolyI berechneten gut übereinstimmten und die Substanz sorgfältig gereinigt war, entstanden Zweifel bezüglich der Einheitlichkeit dieser Base. Sie schmolz ziemlich unscharf gegen 182°, also ca. 23° niedriger, als das hier erwartete 8.8'-DichinolyI von dem einen von uns und Seifert. Nach vergeblichen Versuchen zur Scheidung des Körpers im Wege der fraktionierten Krystallisation des salzsauren Salzes wurde das ganze, ca. 2 g betragende Material auf das jodwasserstoffsäure Salz verarbeitet und in dieser Form mehrmals umkrystallisiert. Es gelang auf diese Weise, eine schwerer lösliche, in gelben, kugeligen Aggregaten krystallisierte Portion von leichter löslichen, hellgelben, mikrosko-

pischen Blättchen zu trennen. Die kleinere, schwer lösliche Portion des Jodhydrats ergab nach Zersetzung mit Ammoniak und Umkrystallisieren aus Alkohol reine, bei 202° , auch in der Mischung mit anders dargestelltem 8.8'-DichinolyI unverändert schmelzende Substanz, woraus mit Bestimmtheit geschlossen werden kann, daß der kleinere Anteil der ursprünglichen rohen Basen aus 8.8'-DichinolyI bestand.

Die leichter lösliche Portion des jodwasserstoffsäuren Salzes lieferte, analog verarbeitet, eine bei 182° erweichende, erst bei 187° klar zusammenfließende Substanz, welche bei der Verbrennung ebenfalls auf DichinolyI stimmende Zahlen ergab.

0.1014 g Sbst.: 0.3147 g CO_2 , 0.0459 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Ber. C 84.31, H 4.73.

Gef. » 84.51, » 5.06.

Die Hauptmasse der basischen Anteile des trocknen Destillats der DichinolyI-dicarbonsäure scheint demnach aus einem isomeren DichinolyI zu bestehen.

In der Voraussetzung, daß hier die Einflüsse der höheren Temperatur während des Vorganges der Destillation irgend eine intramolekulare Verschiebung in primär entstehendem 8.8'-DichinolyI bewirkt haben, versuchten wir, eine solche absichtlich herbeizuführen an Präparaten des 8.8'-DichinolyIs anderer Herkunft, indem diese über schwach glühende Kupfernetze destilliert wurden; wir konnten aber unter diesen Bedingungen keine Änderung in der Natur des Ausgangskörpers erzielen.

Ohne Resultat blieben auch durch stereochemische Überlegungen angeregte Versuche, beide Körper in einander überzuführen, durch Anregung der Krystallisationen der unterkühlten Schmelzen mittels eines Krystallindividuums anderer Isomeren.

II. Teil.

Oxydation des 2.2'-Dinitro-4.4'-dimethyl-diphenyls.

Die Vorversuche zur Oxydation des Dinitro-ditolyIs mit berechneten Mengen des Kaliumpermanganats ergaben sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung keine günstigen Resultate. Ebenso erfolglos verlief die Oxydation mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.3. Das Dinitro-dimethyldiphenyl erwies sich gegenüber Oxydationsmitteln etwas beständiger als das entsprechende Derivat des Benzols, als das *m*-Nitro-toluol, welches nach Angaben von Beilstein und Kuhlberg¹⁾ durch Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure leicht zur Nitrobenzoesäure oxydiert wird, während das Dinitro-dimethyl-

¹⁾ F. Beilstein und A. Kuhlberg, Ann. d. Chem. **155**, 25 [1870].

diphenyl erst nach 3-tägigem Kochen kaum zur Hälfte in entsprechende Säuren übergeführt wurde.

Dagegen verläuft die Oxydation unter folgenden Bedingungen recht glatt: 1 Teil Dinitro-dimethyldiphenyl wurde unter gelindem Erwärmen in 5 Teilen concentrirter Schwefelsäure gelöst, in 10 Teile Wasser eingegossen und mit 2.16 Teilen Kaliumdichromat¹⁾ versetzt; dann wurde in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade das Gemisch bis zu dem Zeitpunkte des Verschwindens der Chromsäure-Reaktionen allmählich eingeeengt. Man fällt nun die Reaktionsprodukte mit siedendem Wasser aus, behandelt den Niederschlag mit Ammoniak, welches geringe Menge des unangegriffenen Dinitro-ditolyls zurückläßt, und fällt die gebildeten Nitrosäuren des Diphenyls aus dieser ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure heraus. Die Ausbeute der rohen Säuren beläuft sich ungefähr auf 90 % der theoretisch berechneten; ca. $\frac{1}{3}$ der Gesamtmasse entfällt darunter auf Dinitro-diphenyl-dicarbonsäure und nur $\frac{1}{5}$ auf die entsprechende Monocarbonsäure des Methylphenyls.

Die Trennung der beiden Säuren durch fraktionierte Krystallisation ihrer Bariumsalze wollte nicht gelingen. Zweckmäßiger erwies sich das fraktionierte Ausfällen mit Salzsäure der ammoniakalischen Lösung der rohen Säuren. Bei dieser Gelegenheit wurde beobachtet, daß beim Erkalten einer ammoniakalischen Lösung der Säuren, welche mit Salzsäure bis zur beginnenden Trübung versetzt war, die Ausscheidung eines schwer löslichen, in Blättchen krystallisierenden Salzes der einbasischen Säure erfolgt. Dieses Salz schmilzt bei ca. 215—218°, also 20° niedriger als die Säure selbst, was zu Verwechslungen führen kann. Es läßt sich nicht umkrystallisieren, sondern erleidet beim Kochen mit Wasser Aufspaltung in seine Bestandteile; es konnte auch aus reiner Säure durch Auflösen mit Ammoniak nicht erhalten werden, da dabei ausschließlich das normale, leicht lösliche Salz entsteht.

2.2'-Dinitro-4'-methyl-diphenyl-4-carbonsäure (Formel XII).

Als schwächere Säure scheidet sich der Körper in den ersten Fällungen aus.

0.1644 g Sbst.: 0.3307 g CO₂, 0.0523 g H₂O. — 0.1757 g Sbst.: 0.3551 g CO₂. — 0.1352 g Sbst.: 10.8 ccm N (16.5°, 726 mm). — 0.1472 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 15.92 ccm $\frac{n}{10}$ -Lauge bei Gegenwart von Phenolphthalein.

¹⁾ Zur Oxydation beider Methylgruppen ausreichende Quantität.

$C_{14}H_{10}O_6N_2$. Ber. C 55.61, H 3.34, N 9.28, Äquival. 302.12.
Gef. » 54.86, 55.31, » 3.56, » 9.00, » 301.3.

Die Säure bildet undeutliche, nadlige Kryställchen vom Schmp. 235.5—236°; sie ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Essigäther, Aceton, Essigsäure und Amylalkohol, schwerer löslich in Äther, sehr schwer löslich in Chloroform, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Xylol; in Wasser praktisch unlöslich. Aus Essigäther krystallisiert der Körper mit gewissen Mengen des Lösungsmittels, in dem er dann bei 150° schmilzt. Das frisch umkrystallisierte, hellgelbe Präparat wird im Sonnenlicht im Laufe einiger Minuten braun; diese große Lichtempfindlichkeit verliert die Substanz nach Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr mit konzentrierter Salzsäure auf 150°; die hellgelbe Farbe des Präparates geht durch diese Behandlung in reines Weiß über.

Ammoniumsalz bildet kleine, gelbliche Blättchen, die in Wasser sehr leicht, auch in Alkohol und Aceton löslich sind.

Bariumsalz, $[C_{13}H_9O_4N_2.COO]_2Ba + 4H_2O$, kleine, gelbe Kryställchen die in Wasser schwerer löslich sind, als das Bariumsalz der Dinitrodiphenyl-dicarbonsäure.

0.2013 g Subst. verloren bei 130° 0.0168 g H_2O und gaben 0.0554 g $BaSO_4$.

$[C_{13}H_9O_4N_2.COO]_2Ba + 4H_2O$. Ber. H_2O 8.87, Ba 16.94.

Gef. » 8.35, » 16.20.

Silbersalz, fein krystallinischer, grauer Niederschlag; in Wasser sehr schwer löslich, unempfindlich gegen Tageslicht.

2.2'-Dinitrodiphenyl-4.4'-dicarbonsäure (Formel X).

Die Dicarbonsäure ist stärker sauren Charakters als die oben beschriebene einbasische Säure; sie häuft sich also beim fraktionierten Ausfällen in den letzten Portionen an.

0.2369 g Subst.: 0.4453 g CO_2 , 0.056 g H_2O . — 0.6225 g Subst. verbrauchten in Gegenwart des Phenolphthaleins 35.94 ccm $\frac{N}{10}$ -Lauge.

$C_{14}H_8O_8N_2$. Ber. C 50.59, H 2.43, Äquivalent-Gew. 166.08.

Gef. » 51.26, » 2.63, » 173.1.

Weißer Kryställchen vom Schmp. 335—337°; in öfters gebrauchten Solvenzien bedeutend schwerer löslich als die analoge einbasische Säure; unempfindlich gegen Lichteinwirkung.

Ammoniumsalz ist in Wasser und Alkohol äußerst leicht löslich, aus alkoholischer Lösung wird es durch Zusatz von Aceton als Öl gefällt, wodurch es sich vom Ammoniumsalz der Dinitro-methyldiphenyl-carbonsäure unterscheidet, welches auch in Aceton ebenso wie in Alkohol löslich ist.

Bariumsalz, $C_{12}H_6O_4N_2(COO)_2Ba + 3H_2O$, gelbe, in Wasser leicht lösliche Kryställchen.

0.2117 g Subst. verloren bei 130° 0.0221 g H₂O. — 0.3188 g Subst.: 0.1332 g BaSO₄.

C₁₂H₆O₄N₂(COO)₂Ba + 3 H₂O. Ber. H₂O 10.36, Ba 26.34.
Gef. » 10.44, » 24.60¹⁾.

Methylester der Säure wurde schon im Jahre 1901 von Ullmann und Bielecki²⁾ beschrieben als prismatische Kryställchen vom Schmp. 159—160°. Der aus unserem Präparat dargestellte Ester schmolz etwas niedriger, bei 155—156°, stimmte aber in anderen Eigenschaften mit den Angaben jener Autoren überein.

Reduktion beider Nitrosäuren mit Zinn und Salzsäure.

2.2'-Diamino-4'-methyl-diphenyl-4-carbonsäure
(Formel XIII).

Zur Reduktion von 15 g Dinitro-methyldiphenyl-carbonsäure mit 30 g Zinn und 120 g konzentrierter Salzsäure wurde bis zur Erzielung klarer Lösung am Drahtnetz erhitzt; nach Verjagen der überschüssigen Säure und Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff wurde das ziemlich schwer lösliche Chlorhydrat wie üblich mittels Ammoniak und Essigsäure in freie Säure umgewandelt.

0.1566 g Subst.: 0.3998 g CO₂, 0.083 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₂N₂. Ber. C 69.38, H 5.84.
Gef. » 69.63, » 5.93.

Aus Alkohol scheidet sich die Säure in derben, gelben Kryställchen vom Schmp. 169—171° aus; sie löst sich sehr leicht in gewöhnlichem Äther, Aceton und Essigäther, etwas schwerer in Alkohol und aromatischen Kohlenwasserstoffen, schwer löslich in Ligroin, verdünnter Essigsäure und Wasser. Löslich in Mineralsäuren, Ammoniak und Alkalilaugen.

Chlorhydrat, C₁₄H₁₄O₂N₂·2 HCl, derbe Kryställchen, die unter Zersetzung bei 280—285° schmelzen.

0.3209 g Subst.: 0.2816 g AgCl

C₁₄H₁₄O₂N₂·2 HCl. Ber. Cl 22.50. Gef Cl 21.70.

2.2'-Diamino-diphenyl-4.4'-dicarbonsäure (Formel XI).

50 g Dinitrodiphenyl-dicarbonsäure wurden mit 100 g Zinn und 400 g konzentrierter Salzsäure durch Erhitzen auf dem Drahtnetz reduziert; aus der mit Wasser verdünnten Reaktionsmasse schied sich das in verdünnter Säure schwer lösliche Chlorhydrat aus als gelber, mehligter Niederschlag.

¹⁾ Das auffallende Minus an Barium ist durch Verluste infolge der Explosivität des Salzes während des Glühens mit Schwefelsäure verursacht.

²⁾ F. Ullmann und Jean Bielecki, diese Berichte **34**, 2183 [1901].

Dieser wurde in Soda gelöst und daraus mit Essigsäure die Säure in Freiheit gesetzt.

0.1826 g Subst.: 0.4146 g CO₂, 0.0726 g H₂O. — 0.9405 g Subst. verbrauchten in Gegenwart von Phenolphthalein 68.61 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge.

C₁₄H₁₂O₄N₂. Ber. C 61.73, H 4.45, Äquiv.-Gew. 136.1.

Gef. » 61.92, » 4.42, » 137.1.

Die Säure bildet aus Alkohol sehr kleine, gelbe, rhombische Plättchen, welche bei Krystallisationen aus Wasser sich sternartig gruppieren. Schmp. 307—309°. Sie ist praktisch fast unlöslich in Wasser, Chloroform und in aromatischen Kohlenwasserstoffen, etwas löslich in Aceton, Amylalkohol und in Äthylalkohol, in diesem letzteren z. B. ca. 5 g Substanz in 1 l Alkohol. Schwer löslich in Eisessig, dagegen leicht löslich in essigsaurem Natrium, wahrscheinlich infolge der Bildung des entsprechenden Salzes.

Chlorhydrat, C₁₄H₁₂O₄N₂.HCl, ist im Gegensatz zum leicht löslichen Nitrat und etwas schwerer löslichen Sulfat in kaltem Wasser praktisch unlöslich.

0.2095 g Subst.: 0.1029 g AgCl.

C₁₄H₁₂O₄N₂.HCl. Ber. Cl 11.48. Gef. Cl 12.14.

2.2'-Diacetamino-diphenyl-4.4'-dicarbonsäure wurde, wie üblich, durch kurzes Kochenlassen der Säure mit 3 Tln. Essigsäureanhydrid und 1 Tl. geschmolzenem essigsaurem Natrium erhalten.

0.1881 g bei 130° getrockneter Subst.: 0.4157 g CO₂, 0.081 g H₂O. — 0.1832 g Subst.: 12.3 ccm N (14.5°, 728 mm).

C₁₈H₁₆O₆N₂. Ber. C 60.67, H 4.49, N 7.87.

Gef. » 60.37, » 4.82, » 7.59.

Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Säure in mikroskopischen Säulchen, welche bei 250° schmelzen. Sie ist praktisch unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Alkalien, in kochendem Alkohol, Aceton und Essigäther.

Synthese der 8.8'-Dichinoly-5.5'-dicarbonsäure, Übergang zum 8.8'-Dichinoly und Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Synthese der 8.8'-Dichinoly-5.5'-dicarbonsäure aus 2.2'-Diaminodiphenyl-4.4'-dicarbonsäure wurde unter analogen Bedingungen ausgeführt wie die Darstellung des 8.8'-Dichinols selbst. Es wurden nämlich in einer Porzellanschale 10 g der Dicarbonsäure mit 20 g Arsensäure, 30 g Glycerin und 100 g konzentrierter Schwefelsäure drei Stunden lang über freier Flamme unter beständigem Umrühren erhitzt. Im Laufe dieser Zeit wird die Masse immer dickflüssiger, steifer, sie zerbröckelt schließlich zu Klumpen, welche zweckmäßig mit weiteren 50 g konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet und bis zu dem Zeitpunkt der beginnenden Schwefligsäureentwicklung erhitzt

werden. In diesem Stadium wurde die Masse etwas abgekühlt, mit heißem Wasser versetzt, aufgeköcht und von verkohlten Anteilen abfiltriert. Durch vorsichtiges Neutralisieren mit Ammoniak wurde nun die Dichinolyldicarbonsäure aus der sauren Lösung abgeschieden. Die Ausbeute betrug ca. 10.1 g. Nach entsprechendem Reinigen über das Bariumsalz erwies sich der Körper identisch mit der Dicarbonsäure, welche durch Oxydation des Dimethyldichinolyls erhalten war. Bei dieser Gelegenheit wurde das Bariumsalz, $C_{18}H_{10}N_2[COO]_2Ba + 7.5H_2O$, analysiert, welches, nebenbei bemerkt, in Wasser leichter löslich ist als das Salz der Methyldichinolyldicarbonsäure. Es krystallisiert in mikroskopischen Blättchen und wird in wäßrigen Lösungen durch Kohlensäure nicht zersetzt.

0.3953 g Subst. verloren bei 170° 0.0858 g H_2O . — 0.2125 g Subst.: 0.0772 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{10}N_2[COO]_2Ba + 7.5 H_2O$. Ber. H_2O 21.98, Ba 22.36.

Gef. » 21.71, » 21.38.

Als wir 5 g derart aus einem Diphenylderivat dargestellter Dichinolyldicarbonsäure der trocknen Destillation unter vermindertem Druck unterwarfen, wurde ein Destillat erhalten, welches, in derselben Weise verarbeitet wie die analogen, im 1. Teil dieser Arbeit beschriebenen Destillate, reines 8.8'-Dichinolyl ergab. Eine andere, niedriger schmelzende Base wurde hier nicht beobachtet.

Es existiert also in den Ergebnissen unserer Arbeit ein gewisser Widerspruch. Wir konnten an beiden, auf verschiedenen Wegen dargestellten Dichinolyldicarbonsäuren keine Unterschiede auffinden, und doch entstanden aus ihnen verschiedenartige Destillate. Diejenige Dichinolyldicarbonsäure, welche durch die Skraupsche-Synthese aus der Dicarbonsäure des Diaminodiphenyls dargestellt war, lieferte reines 8.8-Dichinolyl, während die Destillation der aus Dimethyldichinolyl durch Oxydation erhaltenen Dicarbonsäure neben kleinen Mengen des 8.8'-Dichinolyls noch einen zweiten, ca. 20° niedriger schmelzenden, offenbar isomeren Körper ergab. Die Annahme, daß diese Unterschiede durch gewisse Verunreinigungen der Materialien oder durch Abweichungen in den Destillationen bedingt seien, kommt uns unwahrscheinlich vor, da diese Operation ein paarmal mit Präparaten verschiedener Darstellung immer mit demselben Resultat wiederholt wurde.

Obige Tatsachen könnten vielleicht durch eine der folgenden Überlegungen erklärt werden:

1. Die beiden, bei 187° und 205° schmelzenden Dichinolye sind strukturverschieden. Der Ort der Bindung beider Chinolinringe, 8.8

bei dem bei 205° schmelzenden Körper, könnte bei dem niedriger schmelzenden ein anderer sein, z. B. 8.7', 8.6' usw. Wegen der großen Anzahl der theoretisch möglichen, heute noch unbekannten isomeren Dichinolye wäre eine präzisere Fassung dieser Frage noch für Jahre hinaus unmöglich. Ein wichtiges Argument gegen die Annahme der Verschiebung des Verbindungsortes beider Chinolinringe wäre die Unveränderlichkeit des 8.8'-Dichinolyls beim Destillieren über erhitzte Kupferspiralen.

2. Die beiden Dichinolye könnten räumlich verschieden orientierte Formen desselben 8.8'-Dichinolyls vorstellen, etwa im Sinne der Formeln VII und VIII. Die Tatsache, daß die beiden Formen nur aus derjenigen Dicarbonsäure entstehen, welche durch Oxydation des Dimethyldichinolyls dargestellt war, würde diese Auffassung stützen. Wäre nämlich die Umwandlung in ein strukturisomeres Dichinolyl ein Werk der erhöhten, während der Destillation herrschenden (im Sinne des Absatzes 1) Temperatur, dann müßten beide, auf verschiedenen Wegen dargestellte Dichinolyl-dicarbonsäuren identische Resultate bei der trocknen Destillation ergeben. Da dies aber der Erfahrung widerspricht, wäre die Annahme gewisser feiner Unterschiede bei den Säuren selbst zulässig. Die im zweiten Teil dieser Arbeit beschriebene Dicarbonsäure müßte einheitlich sein im Gegensatz zu der durch Oxydation aus dem Dimethyl-dichinolyls hervorgegangenen, welche als ein Gemisch beider räumlich verschieden konstruierter Säuren gelten würde.

Es läßt sich nicht leugnen, daß wir uns mit diesen Annahmen auf das Gebiet reiner Hypothesen begeben. Vielleicht existieren bereits im Dimethyl-dichinolyl zwei raumisomere Formen; angesichts der wenig hervorstechenden Eigenschaften der Methylgruppen könnte das aus der Skraupschen Synthese resultierende Material eine (im Gleichgewicht verharrende) Mischung beider Formen darstellen — durch ihre Oxydation entstünden natürlich ähnlich konstituierte Säuregemische. Bei der anderen, von der Diaminodiphenyl-dicarbonsäure abgeleiteten Dichinolyl-dicarbonsäure wären solche Zustände dank den stark ausgesprochenen chemischen Eigenschaften der Carboxylgruppen ausgeschlossen. Die Carboxylgruppen würden bereits während des Vorganges der Skraupschen Synthese ihren Einfluß dahin geltend machen, daß nur eine bestimmte räumliche Konfiguration der Dichinolyl-dicarbonsäure entstehe, sie würden in einem bestimmten Sinne die gegenseitige Lage der Chinolinringe während ihrer Bildung orientieren.

Von diesem Gesichtspunkt wäre es nicht ohne Interesse, den Übergang vom Dimethyl-dichinolyl zum Dichinolyl derart durchzuführen,

daß die gleichzeitige Anwesenheit zweier Carboxylgruppen in der Molekel der Zwischenkörper ausgeschlossen wäre. Der größere Teil dieser Aufgabe ist bereits vollführt: durch Oxydation des Methylidichinolyls (Formel V), welches vom Dimethyldichinolyl (Formel I) stammte, wurde eine 8.8'-Dichinolyl-5'-carbonsäure (Formel VI) erhalten, sie konnte aber leider wegen Mangel an Material auf Dichinolyl nicht verarbeitet werden.

3. Der Isomerie beider Dichinolye könnte dieselbe Ursache zugrunde liegen wie den merkwürdigen, von Lellmann und seinen Mitarbeitern beobachteten, bereits eingangs erwähnten Verhältnissen. Da die letzteren nicht in jeder Hinsicht als abschließend behandelt gelten dürfen, wurden im hiesigen Laboratorium Vorarbeiten zur Wiederholung jener Versuche unternommen. Die Inangriffnahme dieser wenig anziehenden Aufgabe bedingte die Überlegung, daß jedes eventuell auch negative Resultat eine gewisse Begrenzung der in unserer Arbeit angeregten Fragen mit sich bringen würde.

Wir gedenken, unsere Studien der Oxydation des Dimethyldichinolyls und dabei entstehender Derivate entsprechend zu ergänzen und zu vertiefen.

Lwów, Technische Hochschule, Laboratorium für Allgemeine Chemie.

97. S. Gabriel: Neue Darstellung des Pyridazins.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 11. Februar 1909.)

Die drei zurzeit bekannten Darstellungsarten des Pyridazins rühren von E. Täuber¹⁾, von S. Gabriel und J. Colman²⁾, sowie von R. Marquis³⁾ her.

Ersterer oxydiert Phenazon (3.6 g) mit 4-prozentiger Chamäleonlösung (950 ccm) zur Pyridazin-tetracarbonsäure, welche 2 Mol. Kohlendioxyd zwar schon beim Erwärmen mit Mineralsäuren verliert, aber erst bei 200° durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr weitere 2 Mol. Kohlensäure abgibt und dabei in Pyridazin übergeht. Da also pro 168 g = 1 Grammolekül Dicarbonsäure 44 l Gas entweichen, vertragen die Einschlußröhren nur eine geringe Beschickung.

¹⁾ Diese Berichte **28**, 451 [1895].

²⁾ Ebenda **32**, 395 [1899].

³⁾ Compt. rend. **136**, 369 (Chem. Zentralbl. **1903**, I, 652).