

Die Di-Acetonverbindung zerfällt beim Destillieren mit einer kleinen Menge verd. Salzsäure leicht in Aceton und Anhydro-enneaheptit, Schmp. 156°. Fügt man andererseits zu einer Anschwemmung von Anhydro-enneaheptit in Aceton einen Tropfen konz. Salzsäure, so erfolgt Erwärmung, und die Masse erstarrt in kürzester Zeit zu einem Krystallbrei der Di-Acetonverbindung.

Da von den fünf Hydroxylgruppen des Anhydro-enneaheptits nur vier durch die beiden Aceton-Reste festgelegt sind, ist noch eine frei vorhanden. Demgemäß gibt die Di-Acetonverbindung beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat eine Monoacetylverbindung. Sie krystallisiert aus Ligroin in stark lichtbrechenden Nadeln und schmilzt bei 140° (korr.).

0.1266 g Sbst.: 0.2747 g CO₂, 0.0933 g H₂O.
 C₁₇H₂₈O₇. Ber. C 59.26, H 8.20.
 Gef. » 59.2, » 8.2.

344. Günter Scheibe und Gustav Schmidt: Über das symmetrische Di-[chinolyl-2]-keton (III. Mitteilung über im Pyridin-Kern verknüpfte Di- und Tri-chinolyl-methane)¹⁾.

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

(Eingegangen am 31. August 1922.)

Das symmetrische Di-[chinolyl-2]-keton besitzt ein gewisses Interesse, seitdem Besthorn²⁾ einen interessanten Farbstoff darstellte, der die empirische Zusammensetzung einer solchen Verbindung hat. Die Formel des Ketons kam zwar nach der zuletzt vertretenen Ansicht dieses Forschers nicht mehr in Betracht, nachdem ihm die Darstellung eines Phenyl-chinolyl-ketons³⁾ gelungen war und sich dieses als farblos erwiesen hatte, doch durfte man die endgültige Entscheidung erst von der Darstellung des wirklichen Ketons erwarten.

An ähnlichen Verbindungen findet sich in der Literatur ein Chinolyl-isochinolyl-keton, dargestellt von Vongerichten durch Oxydation des Isochinolin-Rots⁴⁾. Es ist ebenfalls eine farblose Verbindung.

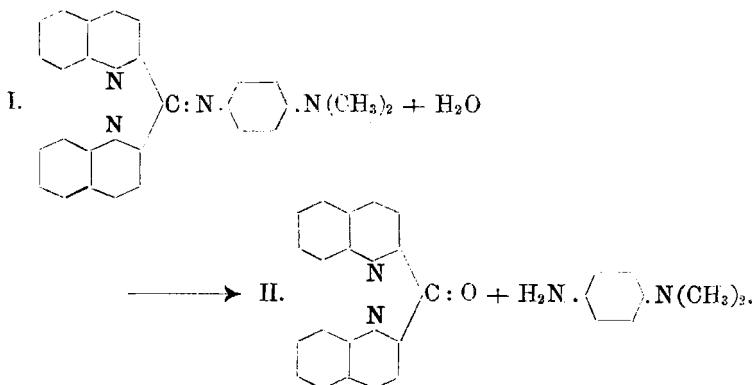
Durch Oxydation des *symm.* Di-[chinolyl-2]-methans hofften wir nun, zu dem gesuchten Keton zu kommen. Chromsäure ergab eine hochschmelzende krystallisierte Verbindung, die

¹⁾ I. und II. Mitteilung: B. 53, 2064 [1920]; 54, 786 [1921].

²⁾ B. 37, 1237 [1904]. ³⁾ B. 41, 2001 [1908].

⁴⁾ B. 43, 128 [1910].

nicht das Keton war¹⁾). Dagegen ergab Oxydation der gelösten Verbindung mit Luft-Sauerstoff unter Zugabe geringer Mengen Säure eine farblose, schön krystallisierte Verbindung von der Zusammensetzung des Ketons. Auch Oxydation des Di-[chinolyl-2]-methans mit verd. Salpetersäure führte zum gleichen Körper. Schließlich wurde in der glatten Kondensation des Di-[chinolyl-2]-methans mit *p*-Nitroso-N-dimethyl-anilin zu Körper (I) und nachfolgender Spaltung ein guter und durchsichtiger Weg gefunden, um zu demselben Körper (II.) zu gelangen, der sich nach dieser Bildungsweise und in allen Reaktionen tatsächlich als das Keton erwies. Er reagierte mit Hy-



droxylamin und Phenyl-hydrazin glatt unter Bildung von Oxim und Phenyl-hydrazon, auch ließ sich ein Anil gewinnen.

Ferner gelangte man zu einem mit dem Oxim identischen Körper durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Di-[chinolyl-2]-methan und zu einem mit dem Phenylhydrazon identischen durch Kupplung derselben Base mit Benzoldiazoniumchlorid. Die Formeln dieser beiden Körper sind demnach: (C₉H₆N)₂C:NOH und (C₉H₆N)₂C:N.NH.C₆H₅.

Das *symm.* Di-[chinolyl-2]-keton bildet im reinen Zustand völlig farblose Prismen, die auch im Ultraviolet nicht mehr Absorption zeigen, als den beiden Chinolin-Kernen allein zukommen würde. Die Chinolinkante erscheint sogar etwas abgeflacht. Danach wirkt also die von zwei Azomethingruppen eingeschlossene Ketongruppe bei dieser Verbindung nicht als Chromophor und

¹⁾ Die Verbindung ist ein Tetrachinolyl-äthan. Über dieses und einige andere hierher gehörige Verbindungen wird in einer demnächst folgenden Veröffentlichung berichtet.

die Ketonformel für den Besthornschen Farbstoff ist endgültig widerlegt.

Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung des Di-[chinolyl-2]-methans wurde gegen das frühere Verfahren etwas modifiziert und dadurch die Ausbeute auf 70 % gesteigert. 1 Mol 2-Chlor-chinolin wird mit 2 Mol Chinaldin¹⁾ so lange zum Sieden erhitzt, bis eine Reaktion eintritt, die an lebhafterem Aufsieden zu erkennen ist. Nachdem zu der Reaktionsmasse Alkali gegeben und das überschüssige Chinaldin mit Wasserdampf abgetrieben ist, wird der zurückgebliebene Harzklumpen mit Wasser gewaschen und sein ungefähres Gewicht festgestellt. Er wird in Alkohol gelöst und 2 Mol Salzsäure zugesetzt. Nach Zusatz von wenig Äther krystallisiert das Di-chlorhydrat des Di-[chinolyl-2]-methans in hellrosa Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol frei von Trichinolyl-methan sind. Die Base kann aus dem Salz auf dem üblichen Weg gewonnen werden.

Darstellung des Di-[chinolyl-2]-ketons.

Man löst Di-[chinolyl-2]-methan in 50-proz. Alkohol, gibt eine Spur Salzsäure zu und lässt ein bis zwei Wochen an der Luft stehen. Es haben sich rötliche Körnchen abgesetzt, die von noch unverändertem Di-[chinolyl-2]-methan durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden können. Farblose Prismen, Schmp. 164°.

0.1141 g Sbst.: 0.337 g CO₂, 0.050 g H₂O.
 C₁₉H₁₂ON₂. Ber. C 80.25, H 4.30.
 Gef. » 80.50, » 4.87.

Löst man das Di-[chinolyl-2]-methan in Essigsäure-anhydrid und erwärmt auf dem Wasserbade, so nimmt die Lösung zuerst eine gelbbraune Farbe an. Dunstet man das Essigsäure-anhydrid im Vakuum ab und reibt dann mit Alkohol an, so kommen nach längerem Stehen Krusten, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol sich als Di-[chinolyl-2]-keton erweisen lassen: Schmp. und Misch-Schmp. 164°.

Kocht man molekulare Mengen Di-[chinolyl-2]-methan und *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin mit Spuren Alkali in Alkohol, so scheiden sich schon nach einigen Minuten braune Krystalle ab. Nach 1/2-stündigem Kochen ist die Reaktion beendet. Man erhält 65 % der Theorie an Kondensationsprodukt, das sich aus Pyridin umkrystallisieren lässt und dann rein gelbe Krystalle vom Schmp. 252° darstellt.

0.1584 g Sbst.: 19.7 ccm N (18°, 741 mm).
 C₂₇H₂₂N₄. Ber. N 13.93. Gef. N 14.03.

¹⁾ Den Farbwerken vorm. Friedr. Bayer & Co. sind wir für Überlassung wertvollen Ausgangsmaterials zu Dank verpflichtet.

Löst man dieses Kondensationsprodukt in Eisessig, so tritt zuerst eine tiefblaue Farbe auf, die jedoch rasch verblaßt und in ein schwaches Weinrot übergeht. Die blaue Farbe ist dem Farbsalz des Kondensationsproduktes eigen, das jedoch gegen Säuren äußerst unbeständig ist und zu Di-[chinolyl-2]-keton und *p*-Amino-*N*-dimethyl-anilin unter Wasseraufnahme gespalten wird. Doch ist die Spaltung mit Essigsäure nicht vollständig. Durch längeres Kochen mit verd. Schwefelsäure wird die Spaltung quantitativ, und nach Zusatz von Natriumacetat fällt das kaum basische Keton aus der Lösung aus und läßt sich so leicht von *p*-Amino-*N*-dimethyl-anilin trennen. Es erweist sich als identisch mit dem auf obigem Wege gewonnenen Keton.

In alkoholischer Lösung gibt das Keton ein Pikrat mit einem Molekül Pikrinsäure, Schmp. 179°.

0.1242 g Sbst.: 14.8 ccm N (18°, 744 mm).

$C_{25}H_{15}O_8N_5$. Ber. N 13.64. Gef. N 13.68.

Mit Phenyl-hydrazin in Eisessig und auch in alkoholischer Lösung bildet sich ein Phenyl-hydrazon vom Schmp. 199°.

0.0894 g Sbst.: 11.7 ccm N (13°, 733 mm).

$C_{25}H_{18}N_4$. Ber. N 14.97. Gef. N 15.06.

Durch Kupplung des Di-[chinolyl-2]-methans mit Benzoldiazoniumchlorid entsteht nach einer bekannten Umlagerung der aliphatisch-aromatischen Azokörper dasselbe Hydrazon wie oben.

Die Oximierung des Ketons läßt sich leicht durch längeres Kochen der alkoholischen Lösung mit Hydroxylamin-Chlorhydrat bewerkstelligen. Farblose Prismen vom Schmp. 201°.

Dasselbe Oxim läßt sich auch aus dem Di-[chinolyl-2]-methan und salpetriger Säure gewinnen. Die in überschüssiger Säure gelöste Base wird mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und das Oxim mit Alkali ausgefällt. In Alkohol, Aceton, Benzol ist es ziemlich schwer löslich, ferner in verd. Mineralsäuren und Alkali.

0.1420 g Sbst.: 0.3979 g CO_2 , 0.0593 g H_2O . — 0.1601 g Sbst.: 19.8 ccm N (17°, 741 mm).

$C_{19}H_{13}ON_3$. Ber. C 76.25, H 4.35, N 14.05.

Ber. » 76.40, » 4.60, » 14.02.

Beim längeren Kochen mit überschüssigem Anilin gibt das Di-[chinolyl-2]-keton eine gelbe Verbindung vom Schmp. 161°. Nach der Analyse stellt sie das Anil des Ketons dar.

0.1259 g Sbst.: 0.3837 g CO_2 , 0.0565 g H_2O . — 0.1072 g Sbst.: 11.5 ccm N (25°, 747 mm).

$C_{25}H_{17}N_3$. Ber. C 83.50, H 4.77, N 11.69.

Gef. » 83.20, » 5.00, » 11.80.

Wird das Keton mit Anilin nur auf 120—130° erwärmt, so entsteht eine weiße Verbindung vom Schmp. 120°, die nach den Analysenzahlen zwei Moleküle Anilin enthält.