

einigen Tropfen Quecksilber(II)-chlorid (*Merck* pro anal.), welches am Ende als kleines Quecksilberkügelchen zurückbleibt. Die Oxydation erfolgt durch Kalumpersulfat (*Merck* pro anal.).

Von den zu analysierenden Sorten hatten zwei (No. 14 und 84) die Form von 30 cm langen Stäben. Es war daher von Wichtigkeit, zu prüfen, ob die Stäbe homogen sind. Zu diesem Zweck wurden von beiden Enden Proben analysiert mit dem Ergebnis, dass der Eisengehalt innerhalb der Fehlergrenzen der gleiche ist. Den Vergleichslösungen wurde kein Aluminiumchlorid zugesetzt; um den dadurch bewirkten Fehler in bekannten Grenzen zu halten, wurden die Lösungen, welche die aufgelöste Legierung enthielten, so stark verdünnt, dass sie höchstens 50 g Aluminium pro L enthielten; der Fehler, welcher durch die Gegenwart von Aluminiumchlorid bewirkt wird, beträgt dann nach den mitgeteilten Ergebnissen höchstens 10 % in dem Sinne, dass der gemessene Gehalt zu klein ausfällt.

Aus einer grossen Zahl analysierter Proben seien zwei Beispiele gegeben:

Probe No.	84	14
1. Messung . . .	0,000100%	0,000140%
2. „ . . .	0,000105%	0,000136%
3. „ . . .		0,000133%

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

171. Nitrosierung primärer Amine (Diamino-isophtalaldehyd III).

Über 4,5,6-Triamino-isophtalaldehyd und seine Kondensationen

(45. Mitteilung über Stickstoff-Heterocyclen¹⁾)

von Paul Ruggli und Hugo Frey.

(17. X. 39.)

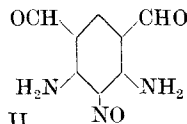
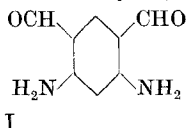
o-Amino-benzaldehyd ist diazotierbar²⁾; die Diazoverbindung kann durch Sulfit in Indazol verwandelt werden. Unter ähnlichen Gesichtspunkten haben wir auch die Diazotierung des 4,6-Diamino-isophtalaldehyds (I) versucht. In der Tat gelingt sie in konz. Schwefelsäure, d. h. mit Nitrosylschwefelsäure, wenigstens konnte sie durch Kupplung mit β -Naphthol qualitativ festgestellt werden.

Mehr Interesse verdient aber die Reaktion mit Nitrit und konz. Salzsäure, sofern man die Zersetzlichkeit des Diamino-aldehyds

¹⁾ Letzte Mitteilung *Helv.* **22**, 908 (1939).

²⁾ *J. Eliasberg* und *P. Friedländer*, *B.* **25**, 1754 (1892).

durch Salzsäure mittels starker Kühlung hintanhält. Es entsteht in guter Ausbeute eine prächtig krystallisierte grüne Verbindung, die sich als Nitrosoverbindung erweist. Es liegt der 5-Nitroso-4,6-diamino-isophtalaldehyd (II) vor.

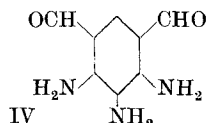
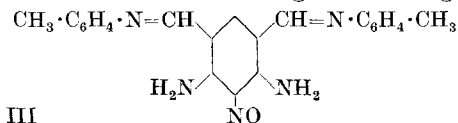


*L. Blangey*¹⁾ hat vor kurzem beobachtet, dass gewisse aromatische Amine, die keine stark negativen Substituenten in bestimmten Stellungen tragen, durch Nitrosylschwefelsäure in p-Nitroso-amine übergeführt werden können. Die Reaktion verläuft also in konz. Schwefelsäure, braucht aber lange Zeit, Stunden, Tage oder Wochen.

Abweichend davon handelt es sich in unserem Beispiel trotz der negativen Substituenten (d. h. der Aldehydgruppen) um eine fast momentane und präparativ recht glatte Nitrosierung, und zwar in o-Stellung zu je einer Aminogruppe, was insofern bemerkenswert ist, als über aromatische o-Nitroso-amine nicht viel bekannt ist²⁾. Unser Nitrosokörper entsteht mit 85-proz. Rohausbeute, ist auffallend beständig und zersetzt sich erst bei 260°.

Durch die Nitrosierung ist die Reaktionsfähigkeit der andern Gruppen etwas gehemmt. Versuche zur Acetylierung der Aminogruppen oder zur Kondensation der Aldehydgruppen mit Malonester oder Acetessigester gaben keine brauchbaren Produkte. Durch längeres Kochen mit Essigsäure-anhydrid oder durch alkalische Mittel, wie sie für Kondensationen erforderlich sind, findet Zerstörung statt.

Wohl aber gelang die Kondensation mit p-Toluidin in Eisessig, die eigentlich zum Nachweis der Nitrosogruppe (Übergang in eine Azoverbindung) vorgenommen wurde. Es reagierten aber nur die beiden Aldehydgruppen. Die erhaltenen Kryställchen sind je nach dem Lösungsmittel kupferglänzend oder schwarzviolett und haben die Formel eines Aldehyd-ditolils (III), da sie durch Spaltung mit konz. Salzsäure wieder Nitroso-diamino-isophtalaldehyd zurückgeben, was bei einer Azoverbindung nicht möglich wäre.



Reduktion der Nitrosoverbindung. Wenn man die tiefviolette Lösung des Nitroso-diamino-isophtalaldehyds in konz. Salzsäure³⁾ mit

¹⁾ Helv. **21**, 1579 (1938).

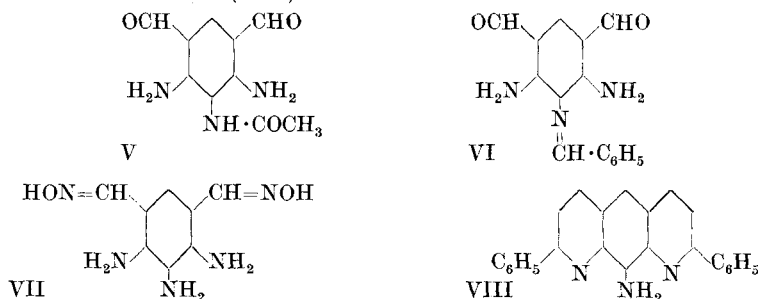
²⁾ Bekannt sind aber z. B. 1-Nitroso-2-amino- sowie 1-Amino-2-nitroso-naphtalin, die trotz ihrer grünen Farbe vorwiegend als o-Chinon-imid-oxime registriert sind. Eine solche desmotrope Formel kommt natürlich auch für den Nitroso-diamino-isophtalaldehyd in Frage.

³⁾ Die Nitrosoverbindung ist gegen Salzsäure beständig, aber empfindlich gegen Alkali, beides im Gegensatz zum Diamino-isophtalaldehyd.

Stannochlorid versetzt, wird sie unter Selbsterwärmung gelb, und durch alkalische Aufarbeitung erhält man den 4,5,6-Triamino-isophthalaldehyd (IV), der aus Wasser in langen, weichen, hellen Nadeln vom Zersp. 200° krystallisiert. In reinem Zustande ist er beständig, unreine Präparate färben sich bald schwarz.

Chemisch verhält er sich ähnlich dem 4,6-Diamino-isophthalaldehyd, ist aber in Gegensatz zu diesem nicht säureempfindlich. Seine basischen Eigenschaften sind gering, da er sich in verdünnter oder konz. Salzsäure nicht löst. Analog dem 1,2,3-Triamino-benzol¹⁾ gibt die Substanz mit Eisen(III)-chlorid eine dunkelviolette Färbung, die unter Umschlag nach Braun einen dunkeln amorphen Niederschlag ausscheidet.

Der Triamino-isophthalaldehyd gibt sehr leicht ein schwerlösliches Mono-acetylderivat (V); bei stärkerer Acetylierung wurden keine definierten Produkte erhalten²⁾. Die Substanz gibt ferner mit Benzaldehyd eine Mono-benzalverbindung (VI) und mit Hydroxylamin ein normales Dioxim (VII).



Kondensationen mit 4,5,6-Triamino-isophthalaldehyd.

Mit dem Triamino-isophthalaldehyd liessen sich lineare Ringschlüsse ausführen, die im wesentlichen denen des Diamino-isophthalaldehyds analog verlaufen; die Produkte sind infolge der freibleibenden „mittleren“ Aminogruppe tiefer farbig.

Die alkalische Kondensation des Triamino-isophthalaldehyds mit überschüssigem Acetophenon führt zum linearen 2,7-Diphenyl-9-amino-benzo-dipyridin (2,7-Diphenyl-9-amino-1,8-anthrazolin³⁾ der Formel VIII), das in zentimeterlangen, leuchtend roten Nadeln krystallisiert.

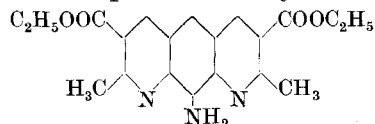
Aus Triamino-isophthalaldehyd und Acetessigester entstehen durch alkalische Kondensation zwei Produkte. Das Hauptprodukt besteht aus feuerroten Nadeln und ist der lineare 2,7-Dimethyl-9-

¹⁾ H. Salkowski, A. **163**, 24 (1872).

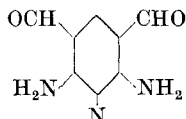
²⁾ Schon J. Pinnow stellte fest, dass bei vicinalen Poly-aminen nicht alle Gruppen durch Essigsäure-anhydrid acetyliert werden. B. **33**, 417 (1900).

³⁾ Zur Frage der Nomenklatur vgl. P. Ruggli und E. Preiswerk, Helv. **22**, 478 (1939).

amino-benzo-dipyridin-3,6-dicarbonsäure-ester (IX). Durch alkalische Verseifung erhält man daraus die freie Säure; sie ist sehr schwer decarboxylierbar. Das Nebenprodukt bildet farblose Krystalle und ist nach der Analyse durch Zusammentritt des Aldehyds mit einer Molekel Acetessigester unter Abspaltung einer Molekel Wasser entstanden. Offenbar hat die Ketogruppe des Acetessigesters mit der mittleren Aminogruppe im Sinne der Formel X reagiert, da jeder andere Eingriff nach bisherigen Erfahrungen zu einem Ringschluss führen müsste. Dem entsprechend ist auch ein analoges Produkt mit Diamino-isophthalaldehyd nicht erhalten worden.

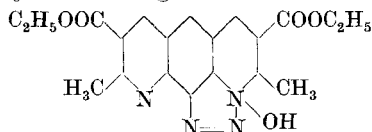


IX

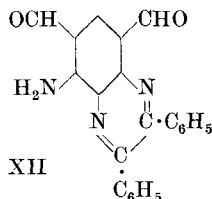


X $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{O}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$

Der rote 2,7-Dimethyl-9-amino-benzo-dipyridin-3,6-dicarbonsäure-ester (IX) gibt ein etwas helleres Mono-acetylderivat. Versucht man seine freie Aminogruppe zu diazotieren, so tritt sofort Entfärbung auf, und es lassen sich nahezu farblose Krystalle erhalten, deren Analyse einem Diazohydroxyd entspricht. Da die Substanz aber nicht kuppelt und sehr beständig ist (Smp. 195° unter Gasentwicklung), kommt eher die isomere Formel XI eines Triazoliumhydroxyds in Frage.



XI



XII

Da der Triamino-isoptalaldehyd (IV) drei Aminogruppen in Vicinalstellung enthält, sollten zwei von ihnen mit Benzil zu einem Chinoxalinderivat kondensierbar sein. In der Tat entsteht in guter Ausbeute die gewünschte Verbindung (XII) in gelben Krystallen. Auch mit Phenanthrenchinon entsteht eine schwerlösliche Verbindung.

Dem Kuratorium der Ciba-Stiftung und der Jacques Brodbeck-Sandreuter-Stiftung sagen wir für Bewilligung von Mitteln unsern verbindlichsten Dank.

Experimenteller Teil.

Diazotierung des 4,6-Diamino-isoptalaldehyds.

Eine kalt bereitete Lösung von 0,6 g Natriumnitrit in 10 cm³ konz. Schwefelsäure wurde nach kurzem Erwärmen auf 60° wieder auf -18° gekühlt, worauf man 1 g Diamino-isoptalaldehyd eintrug. Es entstand ein rot gefärbter Brei. Eine Probe wurde in eine Lösung von β -Naphthol und Natriumacetat in Eisessig eingetragen, wobei sofort eine blutrote Färbung auftrat; auf Zusatz von Wasser schieden sich rote Flocken aus.

Giesst man die Diazolösung auf Eis, so entsteht keine Fällung; auf Zusatz von Natronlauge erfolgt Gasentwicklung.

5-Nitroso-4,6-diamino-isophtalaldehyd (II).

Man kühlt 80 cm³ konz. reine Salzsäure auf -10 bis -15° und trägt unter starkem Rühren 8 g Diamino-isoptalaldehyd auf einmal ein. Unter andauernder Kühlung und weiterem Rühren lässt man innerhalb 10 Minuten eine Lösung von 7 g Natriumnitrit in 15 cm³ Wasser zutropfen, wobei eine dunkelviolette Lösung entsteht. Nach Beendigung des Eintropfens rührt man weitere 5 Minuten und giesst darauf in 1½ l Wasser, wobei die grüne Nitrosoverbindung ausfällt. Nach kurzem Stehen wird der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator über Nacht getrocknet. Die Ausbeute beträgt 8 g oder 85 % d. Th.

Der Nitroso-diamino-isophtalaldehyd ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mässig bis schwer löslich. Aus viel Alkohol (650-fache Menge) oder Wasser krystallisiert er in langen, prächtig grünen Nadeln, die sich auch nach Monaten nicht verändern. Er ist gegen Säuren beständig, durch Alkalien oder warmes Piperidin wird er zersetzt; Pyridin greift erst nach längerem Kochen etwas an. Beim Erhitzen tritt bei etwa $260-273^{\circ}$ Sintern unter Zersetzung und Rotfärbung ein.

4,264; 5,182 mg Subst. gaben 7,845; 9,425 mg CO₂ und 1,445; 1,840 mg H₂O
 3,630; 2,215 mg Subst. gaben 0,683; 0,421 cm³ N₂ ($21,5^{\circ}$, 747 mm; 18° , 742 mm)
 C₈H₇O₃N₃ Ber. C 49,74 H 3,63 N 21,76%
 Gef. „ 50,18; 49,61 „ 3,79; 3,97 „ 21,51; 21,77%

Di-p-tolil (III). 1 g Nitroso-diamino-isophtalaldehyd wird mit 3 g p-Toluidin und 20 cm³ Eisessig versetzt. Es tritt Selbsterwärmung und bald darauf Braunfärbung ein. Man bringt das Reaktionsgemisch 1 Stunde lang in ein Wasserbad von 43° . Nach einer Viertelstunde beginnt bereits die Ausscheidung von kupferglänzenden Blättchen. Nach dem Erkalten setzt man noch 20 cm³ Alkohol zu, saugt das ausgeschiedene Kondensationsprodukt ab und wäscht es gut mit Alkohol; Ausbeute 90 %.

Das Produkt ist in Eisessig sehr leicht löslich und scheidet sich aus der heiss gesättigten Lösung namentlich nach Zusatz von etwas Alkohol wieder in kupferglänzenden Blättchen ab. Mässig löst es sich in heissem Essigester, aus dem es beim Erkalten in schwarzvioletten Kryställchen¹⁾ ausfällt. In Alkohol ist es schwer löslich. Zur Analyse gelangten die schwarzvioletten Kryställchen aus Essigester.

4,630 mg Subst. gaben 12,070 mg CO₂ und 2,215 mg H₂O
 2,115; 2,108 mg Subst. gaben 0,344; 0,347 cm³ N₂ (22° , 768 mm; $15,5^{\circ}$, 740 mm)
 C₂₂H₂₁ON₅ Ber. C 71,16 H 5,66 N 18,87%
 Gef. „ 71,10 „ 5,35 „ 19,02; 18,96%

Aufspaltung des Di-tolils. 0,2 g feingepulverte Substanz wurden mit 5 cm³ reiner konz. Salzsäure versetzt und während 20 Minuten durch allmähliches Erwärmen

¹⁾ Diese gehen mit Eisessig wieder in die kupferglänzende Form über.

im Wasserbad bis auf 100° erhitzt. Es tritt dabei Spaltung ein, und der entstehende Nitroso-diamino-isophthalaldehyd geht mit dunkelvioletter Farbe in Lösung. Nach Eingiessen in 40 cm³ Wasser krystallisiert man den Niederschlag aus 250 cm³ Wasser um, wobei 0,08 g grüne feine Nadelchen des Aldehyds zurückerhalten werden. Das Produkt wurde weiter durch Reduktion zum Triamino-isophthalaldehyd und Darstellung von dessen Mono-acetylderivats identifiziert.

4, 5, 6-Triamino-isophthalaldehyd (IV).

8 g roher, möglichst fein gepulverter Nitroso-diamino-isophthalaldehyd werden in 125 cm³ konz. reine Salzsäure eingetragen. Er löst sich fast vollständig mit dunkelvioletter Farbe. Unter gutem Rühren mit dem Glasstab gibt man auf einmal 30 g kryst. Zinn(II)-chlorid hinzu. Die violette Farbe verschwindet bald, und es entsteht ein gelber Brei, während die Temperatur von selbst auf 60° steigt. Anteile von unverändertem Nitrosoprodukt sind an ihrer violetten Farbe gut zu erkennen und werden mit dem Glasstab zerrieben. Nach etwa einer halben Stunde giesst man auf 300 g Eis und macht mit ungefähr 300 cm³ 28-proz. Natronlauge alkalisch. Den gelben amorphen Niederschlag saugt man ab, wäscht mit Wasser und trocknet ihn über Nacht im Vakuumexsikkator. Aus diesem Niederschlag löst man den Triamino-isophthalaldehyd durch fünfmaliges Auskochen mit je 200 cm³ Aceton, destilliert bis auf 150 cm³ ab und entfernt den Rest des Lösungsmittels im Vakuum unter Einstellen in lauwarmes Wasser. Der so erhaltene Triamino-aldehyd wird durch Auskochen mit 15 cm³ frisch destilliertem Essigester, in dem er ziemlich schwer löslich ist, etwas gereinigt. Man erhält 4,5 g gelbes bis gelbbraunes Rohprodukt, das bei 194—195° unter Braunfärbung und Gasentwicklung schmilzt; Ausbeute 60% d. Th.

Der rohe Aldehyd färbt sich bereits nach einigen Tagen dunkel und wird schliesslich schwarz. Das reine Produkt hingegen zeigt nach Monaten kaum eine Veränderung.

Der Triamino-isophthalaldehyd ist in Wasser schwer, in Alkohol, Essigester und Chloroform wenig löslich, ziemlich gut in Anisol, sehr leicht in Aceton und Dioxan. Zum Umkrystallisieren eignet sich besonders Wasser. Der Aldehyd löst sich in etwa 350 Teilen kochenden Wassers und krystallisiert beim Erkalten in langen, schwach beige gefärbten Nadelchen aus. Weniger geeignet sind frisch destillierter Essigester oder Anisol, da man weniger reine Kryställchen erhält. Die Lösung in Alkohol lässt sich durch Wasser nicht fällen. Zur Analyse wurde das rohe Produkt zweimal aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Hellgelbe bis beigefarbene lange Nadeln, die unter Braunfärbung und Gasentwicklung bei 200,5° schmelzen.

4,335; 4,233 mg Subst. gaben 8,560; 8,330 mg CO₂ und 1,945; 1,970 mg H₂O
2,126 mg Subst. gaben 0,424 cm³ N₂ (22,5°, 757 mm)

C ₈ H ₅ O ₂ N ₃	Ber. C 53,63	H 5,03	N 23,46%
Gef. „	53,85; 53,67	„ 5,02; 5,21	„ 22,94%

Der Triamino-isophtalaldehyd wurde auch durch katalytische Reduktion der Nitrosoverbindung in reinem Essigester mit *Raney-Nickel* dargestellt, doch ist diese Methode wegen der Schwerlöslichkeit der Nitrosoverbindung weniger empfehlenswert.

Mono-acetylderivat (V). 0,32 g Triamino-isophtalaldehyd¹⁾ wurden fein gepulvert und mit 3 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt. Unter Selbsterwärmung auf 60° bildeten sich in der Lösung weisse Krystallblättchen, die nach einigem Stehen abgesaugt und gut mit Alkohol ausgewaschen wurden. Man löste sie in Eisessig, kochte mit Tierkohle und versetzte mit der gleichen Menge Alkohol. Nach Wiederholung der Reinigung erhielt man weisse Nadelchen, die bei 285° rot werden und bei 293° schmelzen.

Der 4,5,6-Triamino-isophtalaldehyd kann auch in Essigesterlösung durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid acetyliert werden. Das Acetylderivat ist schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, etwas besser in Pyridin; es kann auch aus sehr viel Wasser umkrystallisiert werden.

4,758 mg Subst. gaben 9,465 mg CO₂ und 2,120 mg H₂O

2,169 mg Subst. gaben 0,358 cm³ N₂ (21,5°, 757 mm)

C₁₀H₁₁O₃N₃ Ber. C 54,30 H 4,98 N 19,01%

Gef. „ 54,25 „ 4,99 „ 19,04%

Das Acetylderivat wurde auch durch katalytische Hydrierung von Nitroso-diamino-isophtalaldehyd mit *Raney-Nickel* in Essigsäure-anhydrid dargestellt.

Benzal-derivat (VI). 0,3 g Triamino-isophtalaldehyd und 2 cm³ Benzaldehyd werden 45 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, wobei alles mit brauner Farbe in Lösung geht, die zum Schluss heller wird. Man versetzt mit 2 cm³ siedendem Alkohol, filtriert und lässt erkalten, wobei hellbraune Krystalle ausfallen. Durch Umkrystallisation aus 14 cm³ Alkohol entstehen gelbe Kryställchen, die bei 154° feucht werden und bei 156° unter Rotfärbung schmelzen.

5,096 mg Subst. gaben 12,570 mg CO₂ und 2,180 mg H₂O

2,238 mg Subst. gaben 0,303 cm³ N₂ (22,5°, 768 mm)

C₁₅H₁₃O₂N₃ Ber. C 67,42 H 4,87 N 15,73%

Gef. „ 67,27 „ 4,79 „ 15,80%

Dioxim (VII). 0,25 g Triamino-isophtalaldehyd werden in 25 cm³ heissem Alkohol gelöst und bei 50° mit einer Lösung von 0,35 g Hydroxylamin-chlorhydrat in 3,5 cm³ Wasser und 0,5 g Kaliumacetat in 5 cm³ Alkohol versetzt. Nach Erwärmen auf 60° lässt man 3 Tage stehen. Anfangs scheidet sich sehr wenig Kaliumchlorid ab, später krystallisiert das Dioxim in schwach graugefärbten Nadeln. Nach zweistündigem Stehen in einer Kältemischung saugt man ab (0,15 g) und krystallisiert dreimal aus der 1500-fachen Menge Wasser

¹⁾ Die Acetylierung ergibt auch bei stark zersetzten Aldehydpräparaten das reine Acetylderivat.

unter Zusatz von Tierkohle. Fast weisse lange Nadeln, die beim Erhitzen langsam dunkel und bei etwa 254° feucht werden. Zu den Analysen wurden sie im Vakuum bei 80° getrocknet.

4,114 mg Subst. gaben 6,970 mg CO₂ und 2,030 mg H₂O

1,188 mg Subst. gaben 0,342 cm³ N₂ (15°, 735 mm)

C₈H₁₁O₂N₅ Ber. C 45,93 H 5,26 N 33,49%

Gef. „ 46,21 „ 5,52 „ 33,00%

Lässt man die Krystalle in der Mutterlauge stehen, so werden sie allmählich schwarz.

2, 7-Diphenyl-9-amino-benzo-dipyridin (VIII).

0,5 g roher Triamino-isophthalaldehyd werden in 5 cm³ Acetophenon durch Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst. Auf Zusatz von 1 cm³ 25-proz. methylalkoholischem Kaliumhydroxyd bei 100° beginnt bald die Ausscheidung von roten Nadelchen, sodass der gesamte Inhalt in kurzer Zeit erstarrt. Nach 10 Minuten fügt man 25 cm³ Alkohol hinzu, filtriert die roten Kryställchen ab und trocknet sie auf dem Wasserbad; Ausbeute 0,47 g.

Die Substanz löst sich schwer in Alkohol, leicht in Dioxan, Aceton, Chloroform und Benzol. Man löst sie in 10 cm³ Chloroform, kocht mit Tierkohle, filtriert und spült mit 2 cm³ siedendem Chloroform nach. Auf Zusatz von 10 cm³ Alkohol beginnt sofort die Ausscheidung von leuchtend roten Nadeln. Zur Analyse wurden sie dreimal aus Dioxan-Alkohol umkrystallisiert und bei 80° im Vakuum getrocknet; Smp. 224—225°.

4,895 mg Subst. gaben 15,000 mg CO₂ und 2,150 mg H₂O

2,183 mg Subst. gaben 0,235 cm³ N₂ (23,5°, 751 mm)

C₂₄H₁₇N₃ Ber. C 83,48 H 4,35 N 12,17%

Gef. „ 83,57 „ 4,91 „ 12,25%

Lässt man die Krystalle tagelang in der Mutterlauge stehen, so färben sie sich braun und geben dann beim Umkrystallisieren hellgelbe Nadeln, die beim Trocknen verwittern und bei 266° unter Braunfärbung schmelzen.

2, 7-Dimethyl-9-amino-benzo-dipyridin-3, 6-dicarbon-säure-diäthylester (IX).

2,4 g roher Triamino-isophthalaldehyd werden durch Erwärmen in 240 cm³ Alkohol gelöst und nach Zusatz von 24 cm³ Acetessigester bei 30° mit 5 cm³ 5-proz. methylalkoholischem Natriumhydroxyd versetzt. Über Nacht beginnt die Ausscheidung von langen roten Nadeln. Nach 4 Tagen saugt man die prächtigen Krystalle ab und trocknet sie auf dem Wasserbad; 1,4 g. Durch Eingiessen der alkoholischen Lösung in 1 Liter Wasser erhält man noch weitere 0,6 g des Kondensationsproduktes, die nach Stehen über Nacht abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet werden. Die Ausbeute beträgt also insgesamt 2 g oder 40% d. Th. (Nebenprodukt vgl. unten.)

Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus der 75-fachen Menge Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wird das Produkt analysen-

rein. Die Nadelchen sind in feuchtem Zustand karminrot, nach Trocknen im Vakuum bei 80° zinnoberrot und zeigen den Smp. 160°.

4,915 mg Subst. gaben 11,755 mg CO₂ und 2,520 mg H₂O

3,072 mg Subst. gaben 0,306 cm³ N₂ (23°, 750 mm)

C₂₀H₂₁O₄N₃ Ber. C 65,39 H 5,72 N 11,45%
Gef. „ 65,23 „ 5,74 „ 11,34%

Das Mono-acetylderivat wird erhalten, wenn man 0,5 g Substanz mit 4 cm³ Essigsäure-anhydrid fünf Minuten kocht und die braunorangen Krystalle nach Waschen mit Alkohol im Vakuum trocknet. Sie sintern bei 220° und schmelzen bei 234° unter Schwarzfärbung.

C₂₂H₂₃O₅N₃ Ber. C 63,01 H 5,49 N 10,03%
Gef. „ 63,58 „ 5,52 „ 9,96%

Das Acetylderivat kann aus Pyridin-Alkohol umkrystallisiert werden.

Durch 75 Minuten langes Kochen des (nicht acetylierten) Esters mit Alkali in alkoholisch-wässriger Lösung und nachfolgende Fällung mit verdünnter Salzsäure erhält man die freie Dicarbonsäure (analog Formel IX) als lilafarbenes Pulver, das nach Umfällen aus Ammoniak mit Essigsäure den Smp. 318° (unter Gasentwicklung) zeigt. Der Kohlenstoffgehalt wurde zu niedrig gefunden, da die freien Säuren schwerer zu reinigen sind als ihre Ester.

C₁₆H₁₃O₄N₃ Ber. C 61,74 H 4,18 N 13,50%
Gef. „ 60,84 „ 4,34 „ 13,41%

Die Salze sind gelb. Bei einem Decarboxylierungsversuch durch Erhitzen mit Bariumoxyd und Kupferpulver im Vakuum wurde erst bei 350—400° in geringer Menge ein gelbes krystallines Sublimat erhalten, das sich in Säure mit rotvioletter Farbe löste und wahrscheinlich aus 2,7-Dimethyl-9-amino-benzo-dipyridin bestand.

Nebenprodukt der Kondensation von Triamino-aldehyd mit Acetessigester.

Beim Umkrystallisieren des mit Wasser ausgefällten Esters beobachtet man neben dem roten auch gelbe Kryställchen. Die Trennung der beiden Körper gelingt durch Umkrystallisieren aus Aceton, wobei zuerst die roten und beim Eindunsten der Mutterlauge 0,1 g gelbe Kryställchen ausfallen. Durch Umkrystallisieren dieser letzteren aus Alkohol erhält man klare, etwas gelbstichige Kryställchen vom Smp. 201,5°, die zur Analyse im Vakuum bei 80° getrocknet wurden und ein Kondensationsprodukt des Triamino-isophthalaldehyds mit einer Molekel Acetessigester (unter Abspaltung von 1 H₂O) der Formel X darstellen.

4,164 mg Subst. gaben 8,800 mg CO₂ und 2,200 mg H₂O

1,964 mg Subst. gaben 0,250 cm³ N₂ (18°, 734 mm)

C₁₄H₁₇O₄N₃ Ber. C 57,73 H 5,84 N 14,43%
Gef. „ 57,64 „ 5,91 „ 14,40%

Diazotierung des 2,7-Dimethyl-9-amino-benzo-dipyridin-3,6-dicarbonsäure-diäthylesters.

0,2 g Ester (IX) werden in 5 cm³ reiner konz. Salzsäure kalt (nahezu vollständig) gelöst und mit Eis gekühlt, worauf man unter Rühren langsam 2,8 cm³ einer 2-proz. Natriumnitritlösung hinzugibt. Ungelöste Anteile werden mit dem Glasstab zerdrückt. Die anfäng-

lich rote Lösung wird sofort hell oliv-bräunlich. Sie gibt mit alkalischem Resorcin oder R-Salz keine Färbung. Durch Zusatz von 40 cm³ 20-proz. Natriumacetatlösung wird die Salzsäure abgestumpft, wobei das „Diazohydroxyd“ bzw. Triazoliumhydroxyd (XI) ausfällt. Nach dem Absaugen wird es mit Wasser und Alkohol gewaschen; die Ausbeute an beinahe reinem weissem Produkt beträgt 0,2 g.

Die Substanz lässt sich entweder durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder durch Lösen in heissem Dioxan und Ausspritzen mit wenig heissem Wasser reinigen. Die erhaltenen ganz schwach gelbstichigen Kryställchen schmelzen bei 195° unter Gasentwicklung und Zersetzung; zur Analyse wurde das Produkt zweimal aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und im Vakuum bei 80° getrocknet.

4,946 mg Subst. gaben 10,965 mg CO₂ und 2,280 mg H₂O

2,092 mg Subst. gaben 0,266 cm³ N₂ (28°, 751 mm)

C₂₀H₂₀O₅N₄ Ber. C 60,61 H 5,05 N 14,14%

Gef. „ 60,46 „ 5,16 „ 14,24%

Chinoxalin aus 4, 5, 6-Triamino-isophtalaldehyd und Benzil (XII).

0,3 g Triamino-isophtalaldehyd werden in 30 cm³ siedendem Alkohol gelöst und mit 0,5 g Benzil in 20 cm³ Alkohol versetzt, worauf man zur kochenden Lösung 3 cm³ 10-proz. methylalkoholisches Natriumhydroxyd hinzugibt. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von gelben Kryställchen, worauf man noch weitere 5 Minuten kocht. Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedene krystalline Körper abgesaugt, gut mit Alkohol gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Ausbeute 0,3 g; Smp. 279—281° unter Dunkel-färbung.

Die Substanz löst sich schwer in Alkohol, etwas leichter in Tetrachlorkohlenstoff. Aus Amylalkohol, worin sie in der Wärme mässig löslich ist, fällt sie beim Erkalten kolloid aus. In heissem Xylol löst sie sich leicht, fällt aber beim Erkalten mit roter Farbe aus. Zum Umkrystallisieren eignen sich Anisol, woraus man orange Kryställchen erhält, und Dioxan, aus dem sich auf Zusatz von Alkohol hellgelbe Kryställchen ausscheiden. Zur Analyse wurde dreimal aus Anisol und einmal aus Dioxan unter Zusatz von Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum bei 100° getrocknet; Smp. 289—290° unter Zersetzung.

3,990; 4,587 mg Subst. gaben 10,965; 12,770 mg CO₂ und 1,635; 1,870 mg H₂O

2,822 mg Subst. gaben 0,294 cm³ N₂ (23°, 764 mm)

C₂₂H₁₅O₂N₃ Ber. C 74,79 H 4,25 N 11,90%

Gef. „ 74,95; 75,93 „ 4,57; 4,56 „ 12,08%

Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.