

23. K. v. Ichnatowicz und St. v. Niementowski:

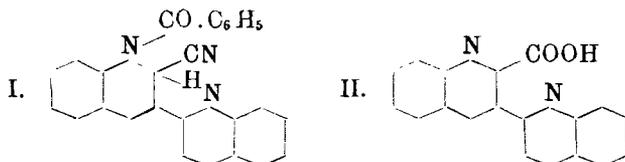
Über α,β -Dichinolyll- α' -carbonsäure.

[Mitgeteilt der Akademie d. Wissenschaft. i. Kraków i. d. Sitzung am 8. Juli 1918.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1918.)

In einer Untersuchung der Abbauprodukte des Oxy-chinacridins, welche demnächst publiziert wird, war die Möglichkeit der Isolierung einer Carbonsäure des α,β -Dichinolylls vorhanden, deren Carboxylgruppe entweder in α' - oder in β -Stellung sich befinden konnte. Zwecks Vorbereitung der Entscheidung dieser Konstitutionsfrage war geboten, eine dieser Säuren auf anderen Wegen aufzubauen. Dieses gelang unter sinngemäßer Übertragung einer von A. Reissert¹⁾ beschriebenen Methode der Einführung der Benzoyl- und Cyangruppen in die Molekel des Chinolins auf das α,β -Dichinolyll.

Bei der Auswahl der Strukturformeln beider im Verlauf unserer Arbeit dargestellten Verbindungen:



waren maßgebend der unsymmetrische Bau des α,β -Dichinolylls und die Überlegung, daß das Carboxyl im Pyridinkern des Chinolins am lockersten in der α -Stellung sitzt; es gilt aber als allgemeine Regel, daß die lockersten Stellen der Molekeln als die reaktionsfähigsten in erster Linie besetzt werden.

N'-Benzoyl-dihydro- α,β' -dichinolyll- α' -cyanid.

Das Ausgangsmaterial, das α,β -Dichinolyll, wurde nach den Angaben von Weidel²⁾ mit der einzigen Modifikation, die sich als zweckdienlich erwies, dargestellt, daß das Umkrystallisieren der Substanz aus Xylol erfolgte. Bei der weiteren Verarbeitung befolgten wir die Angaben von Reissert.

Eine Suspension von 10 g Dichinolyll in einer Lösung von 15 g Cyankalium in 100 g Wasser wurde allmählich unter fortwährendem Schütteln in kleinen Portionen mit 22.5 g Benzoylchlorid versetzt.

¹⁾ Arnold Reissert, B. 38, 1606, 3415 [1905].

²⁾ H. Weidel, M. 2, 491 [1881]; H. Weidel und G. Gläser, M. 7, 326 [1886]. Bezüglich der Konstitution dieses Dichinolylls vergl. Alfred Einhorn und Penoyer Sherman, A. 287, 26 [1895].

Die halbfeste, langsam erstarrende Reaktionsmasse wurde von der wäßrigen Lösung abgossen, mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und unter Äther im Mörser verrieben, wodurch das Material aufgelockert und zum Pulver zerstampft wurde. Zur Analyse wurde es mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Es ist schwer verbrennlich. Ausbeute 7.5 g.

0.1708 g Sbst.: 0.5014 g CO₂, 0.0706 g H₂O. — 0.1087 g Sbst.: 10.1 ccm N (13°, 750 mm).

C₂₆H₁₇ON₃ (387). Ber. C 80.62, H 4.39, N 10.85.
Gef. » 80.06, » 4.59, » 10.83.

Das Benzoyl-dihydro-dichinolycyanid bildet glänzende, honiggelbe Krystalle vom Schmp. 210°. Es löst sich leicht in den öfters gebrauchten organischen Solvenzien: in Alkohol, Benzol, Eisessig u. dergl., sehr leicht in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Alle diese Lösungen sind farblos. Auffallend ist das Verhalten der Verbindung in Pentachloräthan, von welchem es gleich leicht gelöst wird wie vom Chloroform, aber unter Bildung einer gelben, äußerst stark leuchtend-gelb fluoreszierenden Lösung. Angesichts der Farblosigkeit der Lösungen in derart nahe verwandten Lösungsmitteln wie Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff kann als sicher gelten, daß wir es hier mit irgend einem tieferen Eingriff des Lösungsmittels in das Gefüge der Molekel zu tun haben. In Wasser ist der Körper unlöslich; in der Kälte unlöslich ist er auch in Ammoniak, Alkalilaugen und verdünnten Säuren.

Die alkoholischen Mutterlauge von der Darstellung des Benzoyl-dihydro-dichinolycyanids enthalten neben rötlich-braunen, zu durchsichtigem Glase austrocknenden Massen, welche in überwiegender Menge vorhanden sind, etwas, bis 1½% vom angewandten Dichinoly, einer aus Toluol als mikrokrystallinisches Pulver sich ausscheidenden, nicht näher untersuchten Verbindung, welche bei 105° stark schwindet und bei ca. 225° unter Schwärzung schmilzt.

α,β'-Dichinolyl-α'-carbonsäure.

Zur Verseifung der Cyan- und Entfernung der Benzoylgruppe muß das Benzoyl-dihydro-dichinolycyanid mit der 10- bis 12-fachen Menge konzentrierter Salzsäure 24—48 Stdn. stehen gelassen werden. Die dunkel kirschrote Reaktionsmasse wird mit viel Wasser verdünnt und, unbekümmert um den sich ausscheidenden ziegelroten Niederschlag, mit Natronlauge neutralisiert. Hierauf wird zur Entfernung des Benzaldehyds im Wasserdampfstrom destilliert, von geringen Mengen abgeschiedener harziger Substanzen abfiltriert und mit Essigsäure angesäuert. Die rohe Säure fällt dadurch als kanariengelber

Niederschlag aus, der am Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und zur Analyse aus Alkohol umkrystallisiert wird.

0.1588 g Sbst.: 0.4382 g CO₂, 0.0592 g H₂O. — 0.1642 g Sbst.: 0.4572 g CO₂, 0.0581 g H₂O. — 0.1420 g Sbst.: 11.6 ccm N (15°, 733 mm).

C₁₉H₁₂O₂N₂ (300). Ber. C 76.00, H 4.00, N 9.33.
Gef. » 75.26, 75.93, » 4.14, 3.93, » 9.22.

Die α, β' -Dichinoly- α' -carbonsäure krystallisiert in mikroskopischen Täfelchen von rhombischem Habitus, die in Quantitäten ein cremefarbenes Pulver bilden, das unter Einwirkung direkten Sonnenlichtes fleischfarbig wird. Sie schmilzt unter Aufschäumen bei 192°. Die Säure hat gleichzeitig basischen Charakter; sie löst sich in gleichem Maße in alkalischen Laugen und Ammoniak wie in verdünnten Säuren. In Wasser ist sie praktisch unlöslich, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, sehr wenig in Benzol, bedeutend mehr in Xylol, fast unlöslich in Chloroform, schwer löslich mit bräunlich-gelber Farbe in Pentachlor-äthan, leicht löslich in Eisessig, sehr leicht in Nitrobenzol.

Silbersalz, C₁₉H₁₁O₂N₂Ag. Schwammiger, grauer, in Wasser praktisch unlöslicher Niederschlag.

0.0828 g Sbst.: 0.0218 g Ag.

Ber. Ag 26.51. Gef. Ag 26.45.

Bei längerem Erhitzen verliert die Säure bereits einige Grade unterhalb des Schmelzpunktes die Kohlensäure und geht in das α, β' -Dichinolyl über, welches nach Umkrystallisieren aus Xylol durch den bei 175° liegenden Schmelzpunkt, der auch bei Mischungen mit der gleichnamigen Base anderer Darstellungen unverändert blieb, identifiziert wurde.

0.2946 g Säure gaben 0.0420 g CO₂.

C₁₉H₁₂O₂N₂. Ber. CO₂ 14.65. Gef. CO₂ 14.26.

Lwów, im September 1918. Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.