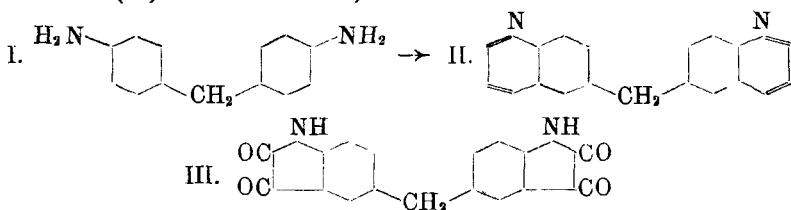


**318. W. Borsche und Robert Meyer: Untersuchungen über Isatin und verwandte Verbindungen, III.<sup>1)</sup>: Über 5,5'-Disatylmethan und seine Umwandlung in Chinolin-Derivate.**

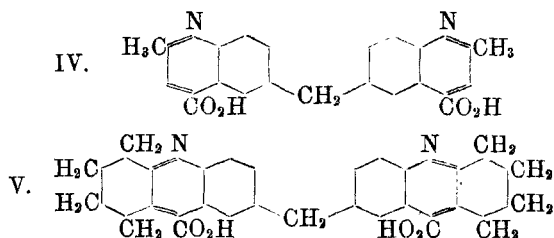
[Aus dem Allgem. Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 24. September 1921.)

Borsche und Kienitz haben gelegentlich gefunden, daß sich 4,4'-Diamino-diphenylmethan (I.) nach der Methode von Skraup unter bestimmten Bedingungen ziemlich glatt in *p,p'*-Dichinolylmethan (II.) überführen läßt<sup>2)</sup>:



sich aber erfolglos bemüht, eine andere der bekannteren Chinolin-Synthesen darauf zu übertragen. Wir haben jetzt auf diese Versuche zurückgegriffen. Diamino-diphenylmethan läßt sich nämlich nach dem schönen Verfahren von Sandmeyer<sup>3)</sup> ohne Schwierigkeit in 5,5'-Disatylmethan (III.) verwandeln, und dieses vereinigt sich ebenso leicht wie Isatin selbst mit Ketonen  $R.CO.CH_2.R'$  zu Cinchoninsäuren. Wir gewannen auf diese Weise aus Aceton zunächst Methylen-*p,p'*-di- $[\alpha$ -methyl-cinchoninsäure] (IV.) und daraus durch Abspaltung von  $2CO_2$  das früher vergeblich gesuchte *p,p'*-Dichinaldylmethan,



aus Acetophenon Methylen-*p,p'*-di- $[\alpha$ -phenyl-cinchoninsäure] und Di-*p,p'*- $[\alpha$ -phenyl-chinoly]-methan, mit Cyclohexanon Methylen-*p,p'*-di- $[\alpha$ -phenyl-tetrahydro-acridincarbonsäure] (V.) und Methylen-di-tetrahydro-acridin, die wir aber einstweilen nicht näher untersucht haben.

<sup>1)</sup> II. Mitteilung: B. 47, 2815 [1914].

<sup>2)</sup> B. 43, 2333 [1910].

<sup>3)</sup> Helv. chim. act. 2, 234 [1919].

## Versuche.

I. 4,4'-Di-[(oximino-acetyl)-amino]-diphenylmethan,  
 $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}.\text{CO}.\text{CH}:\text{N}.\text{OH})_2$  und 5,5'-Diisatyl-methan.

10 g Diamino-diphenylmethan werden mit 100 ccm der nach Sandmeyers Angaben bereiteten Hydroxylaminsulfat-Lösung angeeignet und dann mit weiteren 300 ccm der Lösung, 350 ccm Wasser und 16.5 g Chloralhydrat 1 Stde. gekocht. Aus der heißen Flüssigkeit setzen sich gelbliche Blättchen der Dioximinoverbindung ab. Sie werden nach dem Erkalten abgesaugt, durch Lösen in Alkali, Wiederausfällen mit Salzsäure und Krystallisation aus Eisessig gereinigt und schmelzen danach bei 212°. Ausbeute 12.5 g

0.1171 g Sbst.: 16.5 ccm N (17°, 755 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$  (340.26). Ber. N 16.46. Gef. N 16.24.

10 g davon werden langsam bei 95° in 100 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen und unter öfterem Umrühren  $\frac{1}{2}$  Stde. damit auf 110° erhitzt. Dann läßt man erkalten und fällt das Diisatyl-methan durch 400 ccm Eiswasser. Es ist ein rotgelbes Pulver, das wir wegen seiner Unlöslichkeit in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nur durch Aufnehmen mit Natronlauge und Wiederausfällen mit Salzsäure reinigen konnten, und verändert sich bis 300° nicht. Ausbeute 7 g.

0.1106 g Sbst.: 9.05 ccm N (14°, 743 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$  (308.21). Ber. N 9.09. Gef. N 9.17.

II. Methylen-*p,p'*-di-[ $\alpha$ -methyl-cinchoninsäure] (IV.)  
 und *p,p'*-Dichinaldyl-methan.

a) Methylen-*p,p'*-di-[ $\alpha$ -methyl-cinchoninsäure]: Aus 6.2 g Diisatyl-methan, gelöst in 75 ccm 25-proz. Kalilauge + 75 ccm Alkohol, durch 8-stündiges Kochen mit 15 g Aceton. Alkohol und Aceton wurden dann durch Eindampfen entfernt, der Rückstand mit 400 ccm Wasser verdünnt, mit Salzsäure nahezu neutralisiert, nach einigen Stunden von ausgeschiedenen Verunreinigungen abfiltriert und siedendheiß mit Essigsäure gefällt. Die Rohsäure konnte wegen ihrer Schwerlöslichkeit wieder nur durch Lösen in heißer, verd. Sodalauge usw. gereinigt werden. Gelbliches Pulver, Ausbeute 5 g, Schmelzpunkt über 320°. Nach 4-stündigem Trocknen bei 160° enthielt es noch 1 Mol. Wasser:

0.1015 g Sbst.: 0.2530 g  $\text{CO}_2$ , 0.0428 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (404.30). Ber. C 68.29; H 4.99.

Gef. » 68.55, » 4.72.

b) Zur Umwandlung in Di-*p,p'*-chinaldyl-methan wurden 8 g davon mit 16 g Ätzkalk bei gewöhnlichem Druck destilliert, das Destillat durch erneute Destillation im Vakuum vorgereinigt und da-

nach in Alkohol mit der doppelten Menge Pikrinsäure in kalt gesättigter, alkoholischer Lösung zusammengebracht. Nach kurzer Zeit begann ein schwer lösliches gelbes Pikrat auszukristallisieren, das sich nach dem Auswaschen mit Alkohol von 215° an dunkel färbte und bei 234° u. Zers. schmolz. Ausbeute 1.2 g.

0.0968 g Sbst.: 12.5 ccm N (17°, 753 mm).

$C_{21}H_{18}N_2$ , 2  $C_6H_5O_7N_3$  (756.44). Ber. N 14.82. Gef. N 14.83.

Beim Erwärmen mit verd. Ammoniak lieferte es die freie Base in bräunlichen, langsam erstarrenden Öltröpfen. Sdp.<sub>15</sub> etwa 310°, nach dem Umkrystallisieren aus Essigester farblose Blättchen vom Schmp. 142°.

0.0887 g Sbst.: 0.2743 g CO<sub>2</sub>, 0.0469 g H<sub>2</sub>O.

$C_{21}H_{18}N_2$  (298.27). Ber. C 84.53, H 6.08.

Gef. » 84.33, » 5.92.

### III. Methylen-di-*p,p'*-[ $\alpha$ -phenyl-cinchoninsäure] und

#### Di-*p,p'*-[ $\alpha$ -phenyl-chinoly]-methan.

a) Cinchoninsäure: Aus 3.08 g Diätyl-methan und 5 g Acetophenon unter denselben Bedingungen wie oben. Ausbeute 3.5 g, Schmp. 265° u. Zers. Nach 4-stündigem Trocknen bei 160° enthielt das Präparat noch 2H<sub>2</sub>O:

0.1032 g Sbst.: 0.2747 g CO<sub>2</sub>, 0.0442 g H<sub>2</sub>O.

$C_{33}H_{22}O_4N_2 + 2H_2O$  (546.40). Ber. C 72.51, H 4.80.

Gef. » 72.64, » 4.79.

b) Dichinoly-methan: Aus der Cinchoninsäure durch Destillation mit der doppelten Gewichtsmenge Ätzkalk. Es kann nach nochmaliger Destillation unter vermindertem Druck sogleich durch Krystallisation aus Essigester gereinigt werden und bildet danach silberglänzende Blättchen vom Schmp. 205°. Ausbeute aus 8 g Säure etwa 1 g.

0.0973 g Sbst.: 0.3136 g CO<sub>2</sub>, 0.0447 g H<sub>2</sub>O.

$C_{31}H_{22}N_2$  (422.36). Ber. C 88.10, H 5.25.

Gef. » 87.92, » 5.14.