

2-Nitro-4,6-dichlor-benzoesäure (X).

0,5 g 2-Nitro-4,6-dichlor-toluol werden mit 10 cm<sup>3</sup> 15-proz. Salpetersäure im Einschmelzrohr 40 Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Nach Erkalten wird von 0,2 g Ausgangsmaterial abfiltriert und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft; Ausbeute 0,1 g Säure. Dieselbe zeigt nach Umkrystallisieren aus wenig Benzol den Smp. 189—190°.

	5,120 mg Subst. gaben 6,720 mg CO <sub>2</sub> und 0,610 mg H <sub>2</sub> O
	3,346 mg Subst. gaben 0,169 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (25°, 755 mm)
	2,709 mg Subst. gaben 3,245 mg AgCl
C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NCl <sub>2</sub>	Ber. C 35,60 H 1,28 N 5,94 Cl 30,06%
	Gef. „ 35,80 „ 1,33 „ 5,75 „ 29,63%

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

63. Über ein hydriertes lin. m-Benzo-di-pyridin

(23. Mitteilung über Stickstoff-Heterocyclus<sup>1)</sup>)

von Paul Ruggli und Alfred Staub.

(24. III. 36.)

Die m-Phenylen-diacrylsäure (I) wurde von *L. Ruzicka, J. B. Buijs* und *M. Stoll*<sup>2)</sup> sowie von *K. Ziegler* und *A. Lüttringhaus*<sup>3)</sup> durch Kondensation von Iso-phtalaldehyd mit Malonsäure dargestellt und von ersteren Autoren als Ester, von letzteren als freie Säure charakterisiert. Kurz darauf wurde sie von uns<sup>4)</sup> aus Iso-phtalaldehyd mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat sowie aus  $\omega, \omega'$ -Dibrom-m-xylol mittels einer Chlormalonester-Synthese erhalten, doch ist das Malonsäure-Verfahren der früheren Autoren wegen der guten Ausbeute vorzuziehen.

Um die m-Phenylen-diacrylsäure zur linearen Angliederung zweier stickstoffhaltiger Ringe zu benutzen, haben wir sie nitriert; sie nimmt aber, ähnlich der Zimtsäure, nur eine Nitrogruppe im Kern auf<sup>5)</sup>, wobei — im Gegensatz zur Zimtsäure — ein einheitliches Produkt (II) erhalten wird. Durch Reduktion dieser 4-Nitro-phenylen-1,3-diacrylsäure (II) wurde die entsprechende Aminosäure (III) er-

<sup>1)</sup> Letzte Mitteilung Helv. **19**, 326 (1936). Die bisher auf Isatogene und Indole begrenzte Arbeitsreihe erweitert sich hiermit auf das allgemeine Gebiet der Stickstoff-Heterocyclusen.

<sup>2)</sup> Helv. **15**, 1224 (1932).

<sup>3)</sup> A. **511**, 11 (1934).

<sup>4)</sup> *P. Ruggli* und *A. Staub*, Helv. **17**, 1523 (1934).

<sup>5)</sup> Die p-Nitro-zimtsäure wird bekanntlich bei stärkerer Nitrierung noch in der Seitenkette nitriert, doch zerfällt das Produkt leicht. Vgl. *Friedländer* und *Mühly*, A. **229**, 224 (1885).

halten, und zwar ohne Ringschluss, was auf die trans-Form der Acrylsäuregruppe hinweist.

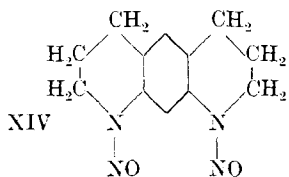
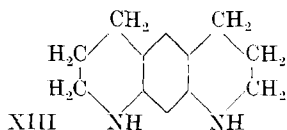
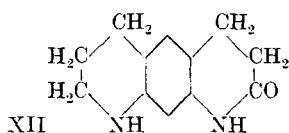
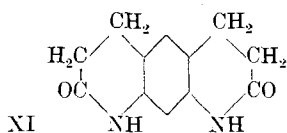
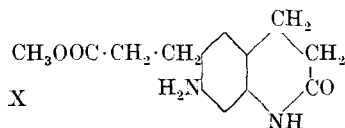
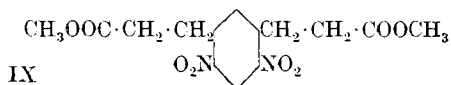
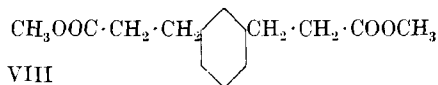
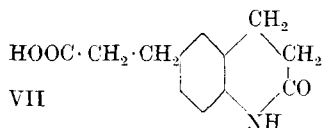
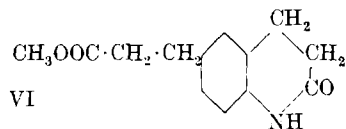
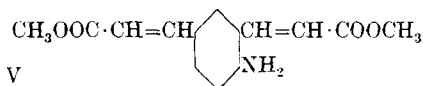
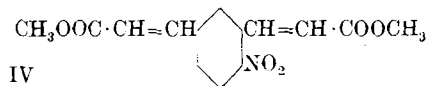
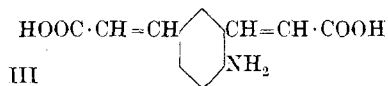
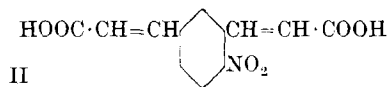
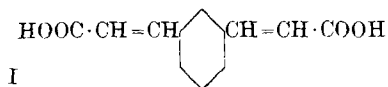
Aus dem Dimethyl-ester der m-Phenylen-diacrylsäure erhält man gleichfalls ein Mono-nitroderivat (IV). Wird dieses bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Nickelkatalysator hydriert, so kommt die Reaktion nach Aufnahme von drei Molekeln Wasserstoff und Bildung des gelben Amino-esters (V) zum Stillstand<sup>1)</sup>. Führt man dagegen die Hydrierung in der Wärme (bei 75°) aus, so werden auch die beiden Acrylsäure-Reste hydriert und eine der nun beweglich gewordenen Seitenketten schliesst spontan unter Abspaltung von Methanol den Hydro-carbostyryl-Ring. Man erhält dabei den farblosen Hydro-carbostyryl-6-propionsäure-methylester (VI), der durch Natronlauge zur freien Säure (VII) verseift wird. Durch diesen Ringschluss ist die o-Stellung der Amino- bzw. Nitrogruppe zu einer der Seitenketten für alle bisher genannte Fälle bewiesen, was ja auch in Analogie zur Nitrierung der Zimtsäure keinem Zweifel unterlag.

Um zwei Nitrogruppen in die beiderseitigen o-Stellungen einzuführen, mussten die Seitenketten von vornherein durch Hydrierung abgesättigt werden. Die Hydrierung zur m-Phenylen-di-propionsäure ist bereits von *Ziegler* und *Lüttringhaus*<sup>2)</sup> durch Behandlung des Ammoniumsalses mit Wasserstoff und Palladium-Bariumsulfat ausgeführt worden. Wir hydrierten den Ester mit Nickelkatalysator. Der erhaltene Dimethyl-ester der m-Phenylen-dipropionsäure (VIII) nimmt nun bei der Nitrierung glatt zwei Nitrogruppen auf; die Konstitution des erhaltenen 4,6-Dinitro-phenylen-1,3-dipropionsäure-dimethylesters (IX) geht aus den im folgenden beschriebenen Ringschlüssen hervor. Hydriert man die Nitro- zu Aminogruppen, so schliesst sich unter Methanol-Abspaltung spontan ein Ring; in dem entstehenden 7-Amino-hydro-carbostyryl-6-propionsäure-methylester (X) lässt sich die noch vorhandene Aminogruppe u. a. durch Bildung eines Mono-acetylderivates nachweisen.

Der zweite Ringschluss verläuft nicht freiwillig, kann aber durch Erhitzen auf 260° oder bequemer durch Kochen mit konz. Salzsäure unter nochmaliger Abspaltung von Methanol ausgeführt werden. So erhält man ein „doppelseitiges Hydro-carbostyryl“, das 1,2,3,4,5,6,7,8-Octohydro-2,7-dioxo-benzo-dipyridin (XI). Diese Substanz ist bei 300° unzersetzt sublimierbar. Als Säureamid wird sie durch Essigsäure-anhydrid nicht angegriffen; sie löst sich u. a. in heisser konz. Natronlauge und kalter konz. Schwefelsäure.

<sup>1)</sup> Versuche zur meta-Nitrierung dieses Amins in konz. Schwefelsäure nach *Noelting* und *Collin* ergaben nur amorphe Körper.

<sup>2)</sup> A. 511, 11 (1934). Die m-Phenylen-dipropionsäure war aus Dibrom-xylol und Malonester bereits von *Kipping*, Soc. 53, 21 (1888) erhalten worden. Vgl. hierzu auch *H. T. Lo*, C. 1931, I. 604.



Die Eliminierung des Sauerstoffs bereitete in diesem Fall einige Schwierigkeiten<sup>1)</sup>. Die Substanz sublimiert z. B. unzersetzt durch Zinkstaub hindurch oder zersetzt sich bei hoher Temperatur; sie wird durch die meisten Reduktionsmittel wie auch durch Hochdruckhydrierung nicht angegriffen. Der in ähnlichen Fällen oft übliche Umsatz mit Phosphorchloriden<sup>2)</sup> verlief unvollständig. Schliesslich konnte die Reduktion durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor im Rohr mit guter Ausbeute bewerkstelligt wer-

<sup>1)</sup> Über die Darstellung von Isochinolin und Indol aus den entsprechenden Oxohydroderivaten vgl. *Leblanc*, B. **21**, 2299 (1888); *Bamberger*, B. **25**, 1146 (1892); *v. Baeyer*, A. **140**, 296 (1866).

<sup>2)</sup> Vgl. *v. Baeyer*, B. **12**, 1320 (1879); Hydro-carbostyryl, Dichlor-chinolin, Chinolin; *Friedländer*, B. **15**, 335 (1882); *Stoermer*, B. **36**, 3986 (1903); Carbostyryl, Chinolin; *Gabriel*, B. **19**, 1653, 2354 (1886); Homo-phthalimid, Isochinolin.

den. Sie führte unter gewissen Bedingungen zunächst zu einem halb hydrierten Zwischenprodukt XII und bei durchgreifender Reduktion zum 1,2,3,4,5,6,7,8-Octohydro-lin.m-benzo-dipyridin XIII, einer gut löslichen, schön krystallisierten Verbindung vom Smp. 114°. Die Bezeichnung „meta“ wird mit Rücksicht auf die Stellung der Stickstoffatome zum mittleren Kern hinzugefügt; von solchen lin.m-Verbindungen ist bisher nur ein höher kondensiertes sauerstoffhaltiges Derivat, das pentacyclische Chinacridon<sup>1)</sup> bekannt.

Obwohl die naheliegende Bezeichnung „Benzo-di-piperidin“ nicht korrekt wäre, zeigen die Eigenschaften der Substanz natürlich eine gewisse Ähnlichkeit mit denen des Piperidins oder eher des Tetrahydro-chinolins. Es liegt eine starke sekundäre Base vor, die an der Luft rasch Kohlendioxyd anzieht. Ausser verschiedenen Salzen (Chlorhydrat, Jodhydrat, Pikrat) wurde das Di-acetyl- und Di-benzoyl-derivat dargestellt. Besonders charakteristisch ist das Di-nitroso-derivat (XIV), welches den Charakter als sekundäres Amin beweist und wegen seiner Schwerlöslichkeit zum Nachweis von Spuren der Base geeignet ist.

Zahlreiche Versuche, durch Dehydrierung das rein aromatische, dem Anthracen ähnlich gebaute lin.m-Benzo-dipyridin zu erhalten, haben noch nicht zum Ziele geführt. Sogar Palladium spaltet in der Hitze nur einen Bruchteil der berechneten Wasserstoffmenge ab, wobei weitgehende Verharzung eintritt. Die Versuche werden in dieser und anderer Richtung fortgesetzt.

### Experimenteller Teil.

m-Phenylen-diacrylsäure (I) wurde grösstenteils nach der Vorschrift von Ziegler und Lüttringhaus<sup>2)</sup> dargestellt, mit der Änderung, dass kein grosser Überschuss, sondern nur 10% mehr als die berechnete Menge an Malonsäure verwendet wurden: Ausbeute 90% der Theorie.

#### *o*-Nitro-phenylen-*m*-di-acrylsäure (II).

5 g m-Phenylen-di-acrylsäure werden in 20 Minuten unter langsamem mechanischem Rühren in 75 cm<sup>3</sup> Salpetersäure ( $d = 1,51$ ) bei 0° (Kältemischung) eingetragen. Die Substanz löst sich zunächst mit brauner Farbe; nach beendigtem Eintragen erstarrt die Masse zu einem Brei, der nach weiterem einstündigem Stehen — zweckmässig unter weiterem Rühren und Kühlen — in einen halben Liter Eiswasser gegossen wird, wobei die Nitroverbindung in gelben Flocken ausfällt.

Sie wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert; Ausbeute 5 g vom Smp. 262° (Zers.). Zur Reinigung kann die Säure dann noch in verdünntem Ammoniak gelöst, mit Tierkohle gekocht und heiss durch Zusatz von Eisessig zur Krystallisation gebracht werden, wie dies früher für die Phenylen-diacryl-

<sup>1)</sup> Eckert und Seidel, J. pr. [2] 102, 355 (1921).

<sup>2)</sup> Loc. cit.

säure beschrieben wurde. Der Schmelzpunkt der schwach gelben Kryställchen liegt dann scharf bei 268—269° unter Zersetzung und Gasentwicklung.

5,993 mg Subst. gaben 0,300 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22,3°, 743 mm)

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N Ber. N 5,32 Gef. N 5,66%

In konz. Schwefelsäure bräunliche Lösung, durch Wasser wieder in heller Form fällbar.

Versuche zur weiteren Nitrierung der Nitro-säure zeigten, dass nur bei kurzer scharfer Nitrierung stärkere Zersetzung vermieden wird. Man trägt 0,5 g Nitro-säure in einer Minute in eine gekühlte Mischung von 7,5 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure und 7,5 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (d = 1,51) ein, die sich höchstens auf 4° erwärmen darf. Dann giesst man sofort in Eiswasser und wäscht die gelben Flocken gut aus. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig liegt der Zersetzungspunkt bei 230—232°. Die Substanz kann aus kaltem Ammoniak mit Säure umgefällt werden, zersetzt sich aber — abweichend von der Mononitroverbindung — beim Kochen mit Ammoniak. Der Stickstoffgehalt lag mit 7,1% zwischen dem der Mono-(5,3%) und Dinitroverbindung (9,1%).

#### *4-Amino-phenylen-1,3-di-acrylsäure (III).*

Reduktionsversuche mit Stannochlorid oder Zinkstaub und Eisessig verliefen ungünstig, besser diejenigen mit Ferrosulfat und Ammoniak, doch nur bei kleinen Mengen.

1 g 4-Nitro-phenylen-1,3-di-acrylsäure wurde in 15 cm<sup>3</sup> 10-proz. Ammoniak unter Erwärmen gelöst und auf einmal in eine kochende Suspension von Ferrohydroxyd eingetragen, die aus 10 g kryst. Ferrosulfat, 30 cm<sup>3</sup> Wasser und 15 cm<sup>3</sup> konz. wässrigem Ammoniak frisch bereitet war. Nach 25 Minuten Sieden wurde filtriert, eine weitere Viertelstunde gekocht, nochmals filtriert, verdünnt und heiss mit wenigen Tropfen verd. Salzsäure auf schwach saure Reaktion gebracht, sodass die Säure noch in Lösung blieb. Beim Erkalten krystallisierte die Aminosäure in kleinen gelben Nadelchen aus, Ausbeute 0,6 g.

Günstiger ist die katalytische Reduktion, indem 7 g aus Eisessig umkrystallisierte Nitrosäure heiss in 100 cm<sup>3</sup> Essigester, 200 cm<sup>3</sup> Alkohol und 30 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und mit 15 g Nickelkatalysator bei 45—50° geschüttelt werden. Es wurden 1600 cm<sup>3</sup> H aufgenommen (Ber. 1780 cm<sup>3</sup>). Das gelbe, grün fluorescierende Filtrat wird im Vakuum bis zur beginnenden Krystallisation eingengt. Ausbeute etwa 80%.

Gelbes krystallinisches Pulver, das oberhalb 300° allmählich verkohlt, ohne zu schmelzen. Löslich in viel heissem Wasser, verd. Alkalien und Säuren, auch konz. Schwefelsäure. Leicht löslich in Alkohol, aus Eisessig umkrystallisierbar. Die gelbe Aminosäure ist in wenig 10-proz. Salzsäure zunächst farblos löslich und scheidet nach wenigen Sekunden das Chlorhydrat in farblosen Nadeln ab. Dieses ist in mehr Wasser löslich; mit wenig Ammoniak fällt die gelbe Aminosäure, in geringem Überschuss wieder löslich. Das Umfällen ist jedoch hier zur Reinigung nicht empfehlenswert.

4,860 mg Subst. gaben 0,2455 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 712 mm)

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N Ber. N 5,63 Gef. N 6,01%

Die Substanz wird durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid acetyliert.

#### *4-Nitro-phenylen-1,3-di-acrylsäure-methylester (IV).*

Wegen der Schwerlöslichkeit der Nitro-säure wurde der leichter lösliche Methylester dargestellt. 1 Teil m-Phenylen-diacrylsäure-methylester wird in 7 bis 8 Teile Salpetersäure (d = 1,5) bei — 5 bis 0°

eingetragen. Nach 15 Minuten giesst man auf Eis, schlämmt den abgessaugten Niederschlag wieder in Wasser auf und neutralisiert mit verdünnter Natronlauge, um etwa durch Verseifung gebildete freie Säure zu lösen. Das Rohprodukt zeigt nach Umkrystallisieren aus Eisessig den Smp. 195°. Reinausbeute 60—70% der Theorie. Schöne, schwach gelbliche Krystalle.

5,090 mg Subst. gaben 0,2234 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 712 mm)  
 C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N Ber. N 4,81 Gef. N 4,89%

*4-Amino-phenylen-1,3-di-acrylsäure-methylester* (V).

Die Reduktion des Nitro-esters gelingt mit Zinkstaub und Eisessig, bequemer aber katalytisch. 20 g nahmen in der oben beschriebenen Weise in 2<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunden 95% der berechneten Wasserstoffmenge auf. Das Filtrat wurde nach Einengen im Vakuum auf 0° gekühlt, wobei der hellgelbe Amino-ester krystallisierte; Smp. 162°. Ausbeute 80—90%. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff. Zum Umkrystallisieren verwendet man verdünnten Alkohol oder Eisessig-Wasser. Beim Erwärmen mit 50-proz. Schwefelsäure bildet sich ein weisses Sulfat, das durch Wasser zerlegt wird.

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N Ber. N 5,37 Gef. N 5,21%

Beim Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid farblose Lösung, aus der nach wenigen Minuten das Acetylderivat krystallisiert. Smp. 215°.

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N Ber. N 4,62% Gef. N 4,50%

*Hydro-carbostyryl-6-propionsäure-methylester* (VI).

8 g Mononitro-m-phenylen-di-acrylsäure-methylester wurden in 200 cm<sup>3</sup> Essigester, 100 cm<sup>3</sup> Alkohol und 30 cm<sup>3</sup> Wasser mit 16 g Nickelkatalysator unter Erwärkung auf 75° bis zur Sättigung geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme betrug 2800 cm<sup>3</sup> oder 91% der Theorie von 5 Mol H<sub>2</sub>. Nach dem Einengen der abfiltrierten Lösung im Vakuum und Abkühlen auf 0° krystallisieren 70% der Theorie als weisse Krystallblättchen aus. Die Endlösung nach der Hydrierung war vollständig farblos, während sie auf der Stufe des Amino-m-phenylen-di-acrylsäure-esters wie dieser selbst intensiv gelb gewesen war. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol liegt der Smp. bei 134°.

4,993 mg Subst. gaben 12,220 mg CO<sub>2</sub> und 2,840 mg H<sub>2</sub>O  
 3,975 mg Subst. gaben 0,2161 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 712 mm)

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N Ber. C 66,95 H 6,44 N 6,01%  
 Gef. „ 66,75 „ 6,38 „ 6,06%

Der Ester ist in den üblichen Lösungsmitteln löslich. Hingegen löst er sich in Ermangelung einer Aminogruppe nicht in Säuren. Er ist weder acetylierbar noch benzoyleierbar. Durch Kochen mit Säuren und Alkalien wird er verseift.

*Hydro-carbostyryl-6-propionsäure* (VII).

Kocht man den soeben beschriebenen Ester mit verdünnter Natronlauge bis zur vollständigen Lösung und säuert die noch heisse Lösung mit verdünnter Salzsäure an, so krystallisiert beim Erkalten die entsprechende Säure in kleinen Nadeln aus. Sie kann leicht aus heissem Wasser umkrystallisiert werden und hat dann den Smp. 234°.

4,560 mg Subst. gaben 10,995 mg CO<sub>2</sub> und 2,515 mg H<sub>2</sub>O  
 5,085 mg Subst. gaben 0,2969 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 712 mm)  
 C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N Ber. C 65,75 H 5,94 N 6,39%  
 Gef. „ 65,76 „ 6,17 „ 6,51%

Durch Verestern der Säure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff erhält man wieder den beschriebenen Ester.

*m-Phenylen-di-propionsäure-di-methylester.*

Die freie Säure wurde schon von K. Ziegler und A. Lüttringhaus<sup>1)</sup> durch Hydrierung des *m*-phenylen-diacrylsäuren Ammoniums mit Palladium-Bariumsulfat dargestellt. Wir verwendeten wegen der leichteren Löslichkeit und besseren Hydrierbarkeit den *m*-Phenylen-diacrylsäure-di-methylester an Stelle der Säure. Dieser wird mit Nickelkatalysator glatt hydriert.

1 Teil *m*-Phenylen-di-acrylsäure-di-methylester wird in 10 Teilen eines Gemisches gleicher Teile Alkohol und Essigester, das 10% Wasser enthält, mit 2 Teilen Nickelkatalysator geschüttelt. Nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff wird das Filtrat eingengt und durch Kühlung mit Eis zur Krystallisation gebracht. Ausbeute 95%; Smp. 50—52° (Lit. 51°).

*4,6-Dinitro-phenylen-1,3-di-propionsäure-dimethylester* (IX).

1 Teil *m*-Phenylen-di-propionsäure-ester wird langsam unter Kühlung in 10 Teile Salpetersäure ( $d = 1,52$ ) eingetragen, sodass die Temperatur nicht über 0° steigt; dann giesst man sofort auf Eis. Die Ausbeute beträgt roh 95%, nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol 80%. Smp. 71°. Die Substanz ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

4,728 mg Subst. gaben 0,347 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 726 mm)  
 C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 8,23 Gef. N 8,14%

*7-Amino-hydro-carbostyryl-6-propionsäure-methylester* (X).

15 g 4,6-Dinitro-*m*-phenylen-di-propionsäure-methylester werden in 200 cm<sup>3</sup> Alkohol, 100 cm<sup>3</sup> Essigester und 30 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und in Gegenwart von 30 g Nickelkatalysator hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug 91% der Theorie (5400 cm<sup>3</sup> statt 5920 cm<sup>3</sup>). Während der Reaktion wird die zunächst fast farblose Lösung gelbgrün und verblasst schliesslich wieder zu schwach gelb. Das Filtrat gibt beim Abdestillieren und Erkalten einen gelblichen Krystallbrei, der beim Waschen mit Alkohol rein weiss wird. Ausbeute etwa 8,3 g.

Die Substanz ist mässig löslich in Alkohol, etwas besser in Eisessig, schwer in Essigester, Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff,

<sup>1)</sup> A. 511, 11 (1934).

Tetrachlorkohlenstoff und Pyridin. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man sie in kleinen Nadelchen.

4,903 mg Subst. gaben 11,345 mg CO<sub>2</sub> und 2,935 mg H<sub>2</sub>O

4,376 mg Subst. gaben 0,445 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 734 mm)

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 62,9 H 6,45 N 11,30%

Gef. „ 63,11 „ 6,70 „ 11,36%

Beim Erhitzen spaltet sie bei etwa 250—270° Methanol ab, was man bei Anwendung grösserer Mengen an einem vorübergehenden Feuchtwerden erkennt, worauf die Masse wieder trocken wird.

Das Acetyl-derivat erhält man durch Erwärmen mit der 30fachen Menge Essigsäure-anhydrid bis zur Lösung; verfilzte Nadelchen, leicht löslich in Eisessig und Alkohol, etwas löslich in heissem Wasser. Aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert Smp. 245—246°.

5,103 mg Subst. gaben 0,434 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22,5°, 741 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 9,65 Gef. N 9,58%

*1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-Octohydro-2, 7-dioxo-benzo-dipyridin (XI).*

Der Ringschluss erfolgt beim Erhitzen des 7-Amino-hydro-carbostyryl-6-propionsäure-methylesters auf 250—270° oder bequemer durch Kochen mit konz. Salzsäure. Dabei wird eine Molekel Methanol abgespalten.

1 Teil 7-Amino-hydro-carbostyryl-6-propionsäure-ester wird mit 5 bis 10 Teilen konz. Salzsäure zum Sieden erhitzt, bis klare Lösung eintritt. Beim Erkalten krystallisiert das Produkt aus und wird nach Verdünnen mit etwas Wasser abgesaugt. Ausbeute 90 bis 100% der Theorie.

Die Substanz wird durch Umkrystallisieren aus konz. Salzsäure oder viel heissem Eisessig in kleinen Nadelchen erhalten, die bei etwa 300° ohne Zersetzung sublimieren; günstiger ist natürlich die Sublimation im Vakuum. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in heisser konz. Natronlauge oder kalter konz. Schwefelsäure. Die Substanz ist mit den üblichen Mitteln nicht acetylierbar.

5,186 mg Subst. gaben 12,710 mg CO<sub>2</sub> und 2,672 mg H<sub>2</sub>O

6,832 mg Subst. gaben 0,771 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 744 mm)

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 66,67 H 5,55 N 12,95%

Gef. „ 66,84 „ 5,76 „ 12,74%

*1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-Octohydro-benzo-di-pyridin (XIII).*

In vielen Versuchen wurden folgende optimalen Bedingungen festgelegt, unter welchen man eine Ausbeute bis zu 80% erzielt: 1 Teil roter Phosphor und 2 Teile Octohydro-dioxo-benzo-dipyridin (bis 5 g auf einmal) werden mit 5 cm<sup>3</sup> Jodwasserstoffsäure (*d* = 1,7) pro g Substanz in einem ca. 2 cm weiten Bombenrohr eingeschmolzen, sodass das Reaktionsgemisch das Rohr zu  $\frac{1}{5}$  bis  $\frac{1}{4}$  anfüllt. In einem Schüttelofen wird dann 2—3 Stunden auf 185° erhitzt. Diese Temperatur muss genau eingehalten werden; unter 185° erfolgt keine Reaktion, darüber beginnt bereits die Zersetzung.



Nach dem Erkalten wird vorsichtig geöffnet (Druck mässig, Stichflamme von Phosphorwasserstoff). Bei richtiger Ausführung ist der Phosphor völlig verbraucht, die Flüssigkeit ist hellgelb und von einem Krystallbrei des gelben Jodhydrats der erwarteten Base erfüllt. Man spült mit dem 3—5-fachen Volum Wasser heraus, erwärmt bis zur vollständigen Lösung und hellt die durch Jod verursachte Gelbfärbung mit einigen Tropfen Bisulfitlösung auf. Dann übersättigt man mit konz. Natronlauge, saugt den dabei ausfallenden weissen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser gut aus. Smp. roh 111°.

Das rohe Benzo-di-piperidin, wie man es nach obiger Vorschrift erhält, bildet weisse Krystallblättchen, die sich aber an der Luft rasch gelb verfärben. Auch nach 2—3maligem Umkrystallisieren aus Alkohol tritt diese Verfärbung immer noch auf. Ganz reines Benzo-di-piperidin, das durch Kochen der salzsauren Lösung mit Tierkohle, Ausfällen mit Natronlauge und mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhalten wird, ist rein weiss und verfärbt sich nicht mehr. Es hat den Smp. 114°.

5,233 mg Subst. gaben 14,665 mg CO<sub>2</sub> und 3,961 mg H<sub>2</sub>O  
 3,538 mg Substanz gaben 0,468 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (27°, 745 mm)  
 C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 76,60 H 8,52 N 14,89%  
 Gef. „ 76,43 „ 8,47 „ 14,78%

Benzo-di-piperidin ist leicht löslich in Alkohol, auch schon in verdünntem, aus dem es am besten umkrystallisiert wird. Auch in andern Lösungsmitteln ist es leicht löslich, mässig löslich in Benzol. In verdünnten Säuren ist es mit gelber Farbe löslich; nur ganz reines Produkt bleibt farblos. Mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig; im Vakuum siedet es unzersetzt bei 210°. An der Luft zieht es ziemlich rasch Kohlendioxyd an, wodurch der Schmelzpunkt steigt.

#### *Derivate des Octohydro-benzo-dipyridins (XIII).*

Jodhydrat. Das bei der Darstellung ausfallende Jodhydrat bildet gelbliche Nadeln. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ist es rein weiss und hat den Smp. 307°. An der Luft färbt es sich wie die freie Base rasch gelb.

Das Chlorhydrat fällt aus der alkoholischen Lösung der Base durch Sättigen mit Chlorwasserstoff aus.

Das Di-acetylderivat entsteht bei kurzem Erwärmen von 0,5 g Base mit 1 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid. Weisse Nadelchen vom Smp. 143° aus Alkohol.

4,090 mg Subst. gaben 0,357 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17,2°, 734 mm)  
 C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 10,29 Gef. N 9,92°.

Das Di-benzoylderivat entsteht aus 0,5 g Base in verdünnter Natronlauge mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid. Aus Alkohol umkrystallisiert Smp. 209°.

5,025 mg Subst. gaben 0,3190 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15°, 710 mm)  
 C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 7,03 Gef. N 7,09°.

Di-nitroso-derivat (XIV). Beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Natriumnitrit fällt das Nitroso-derivat in gelben Flocken aus. Es ist in Wasser unlöslich, sodass man noch Spuren der Base auf diese Weise fassen kann. Aus Alkohol krystallisiert es in schwach gelblichen Nadeln vom Smp. 187°.

2,381 mg Subst. gaben 0,4713 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 735 mm)  
 C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> Ber. N 22,76 Gef. N 22,53%

Das Pikrat entsteht in benzolischer Lösung. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol; aus heissem Wasser umkrystallisierbar. Rhombenförmige orangebraune Kryställchen. Smp. unscharf bei 164—170° unter Dunkelfärbung. lebhaft Zersetzung bei 210—215°.

*1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-Octohydro-2-oxo-benzo-dipyridin (XII).*

Verwendet man bei der Reduktion des Octohydro-dioxo-benzo-dipyridins (XI) bei sonst gleichen Bedingungen einen Teil Phosphor auf vier Teile Substanz, so erhält man neben wenig Ausgangsmaterial und völlig hydriertem Produkt (XIII) das Mono-oxo-derivat XII. Bei einem Ansatz von 4 g (XI) mit 1 g rotem Phosphor und 20 cm<sup>3</sup> Jodwasserstoffsäure ( $d = 1,7$ ) wurde beispielsweise das Produkt XII in einer Ausbeute von 2,95 g oder 79% erhalten.

Leicht löslich in Chloroform, mässig in Alkohol, schwer in Benzol, Essigester und Petroläther; ferner löslich in verdünnten Säuren, durch Alkalien wieder fällbar. Der beim Rohprodukt beobachtete Smp. 195—200° steigt bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol auf 234—235°.

4,093 mg Subst. gaben 10,669 mg CO<sub>2</sub> und 2,708 mg H<sub>2</sub>O

3,795 mg Subst. gaben 0,444 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16,7°, 731 mm)

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub> Ber. C 71,29 H 6,93 N 13,86%

Gef. „ 71,09 „ 7,40 „ 13,26%

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

**64. Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze  
zweiwertiger Metalle<sup>1)</sup>**

von **W. Feitknecht**.

**IV. Über basische Kobaltbromide**

(XII. Mitteilung über basische Salze)

von **W. Feitknecht** und **G. Fischer**.

(25. III. 36.)

*1. Einleitung.*

Die basischen Bromide des Kobalts scheinen bis jetzt noch nicht untersucht worden zu sein. Die unter den früher dargelegten Gesichtspunkten unternommenen Untersuchungen ergaben, dass nicht weniger als vier verschiedene basische Kobaltbromide existieren, die sich durch Farbe, Ausbildungsform, Zusammensetzung und Struktur voneinander unterscheiden. Ein grüngefärbtes ist isomorph mit dem entsprechenden basischen Kobaltchlorid<sup>2)</sup>, nebstdem

<sup>1)</sup> *Feitknecht*, *Helv.* **18**, 28 (1935).

<sup>2)</sup> *Feitknecht* und *Fischer*, *Helv.* **18**, 555 (1935); *Feitknecht* und *Lotmar*, *Z. Kryst.* **91**, 136 (1935).