

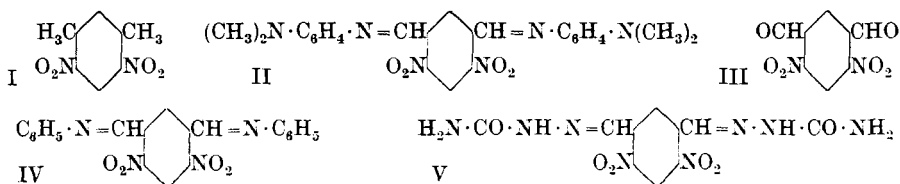
35. Über 4,6-Dinitro- und Diamino-isophtalaldehyd I

(23. Mitteilung über Stickstoff-Heterocyclen¹⁾)

von Paul Ruggli und Peter Hindermann.

(13. II. 37)

Bei unseren Arbeiten über Ringschlüsse in der Benzo-dipyrrol- und Benzo-dipyridin-Reihe haben wir neuerdings als Ausgangsmaterial auch den 4,6-Dinitro-isophtalaldehyd (III) herangezogen, da dieser „doppelseitige o-Nitro-benzaldehyd“ zu solchen Versuchen geradezu einlädt. Der Aldehyd wurde bereits im Jahre 1923 von W. Borsche²⁾ durch Kondensation von 4,6-Dinitro-1,3-xylol (I) mit p-Nitroso-dimethylanilin und Spaltung des Kondensationsproduktes (II) mit Säure dargestellt; der genannte Autor hat ihn auch durch Darstellung des Di-oxims, des Di-phenylhydrazons und Umlagerung zu Di-nitroso-isophtalsäure gekennzeichnet. Zur Ergänzung haben wir weiter seine Bisulfitverbindung, sein Di-anil (IV) und sein Di-semicarbazon (V) dargestellt.



Von Alkalien wird der Aldehyd unter Lösung verändert; mit Pyridin gibt er bei 60° eine lebhafte Reaktion; das erhaltene kristallisierte Produkt ist noch nicht aufgeklärt.

Von den Umsetzungen, deren Studium auf breiter Grundlage in Angriff genommen ist, interessierte uns zunächst die Kondensation der Carbonylgruppen mit Methylenverbindungen, ferner die Reduktion zum Diamino-dialdehyd.

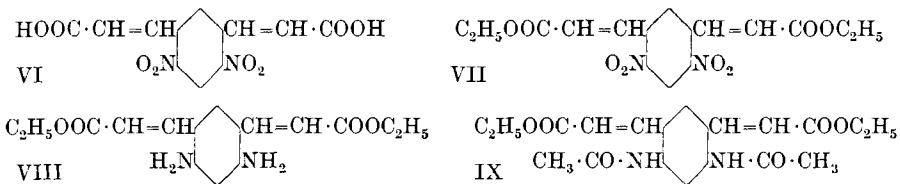
Kondensation mit Methylenverbindungen.

Die Kondensation des 4,6-Dinitro-isophtalaldehyds mit Malonsäure in Pyridin führt zur 4,6-Dinitro-phenyl-1,3-di-acrylsäure (VI), die allerdings — vermutlich wegen der Nebenreaktion des Aldehyds mit dem Pyridin — zunächst sehr unrein erhalten wird; doch kann sie in Form ihres schön krystallisierenden Diäthylesters (VII) leicht in reiner Form isoliert werden, worauf man durch Verseifung auch die Säure (VI) erhält. Durch katalytische Reduktion des Esters

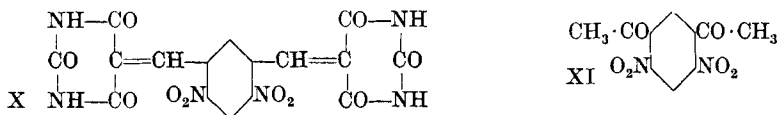
¹⁾ Letzte Mitteilung Helv. 20, 250 (1937).

²⁾ B. 56, 2357 (1923).

wurde der 4,6-Diamino-phenylen-1,3-di-acrylsäure-ester (VIII) erhalten, der in freier Form und als Di-acetylderivat (IX) isoliert wurde.



Der Dinitro-isophtalaldehyd lässt sich mit Barbitursäure zu 4,6-Dinitro-isophtalal-di-barbitursäure (X) kondensieren, die allerdings nicht deutlich krystallin und daher auch nicht rein war. Durch Diazo-methan wird der Dialdehyd methyliert und geht zum Teil in das entsprechende „doppelseitige o-Nitro-acetophenon“ über, dessen Analyse auf das erwartete 4,6-Dinitro-1,3-di-acetyl-benzol (XI) stimmt.



Reduktion.

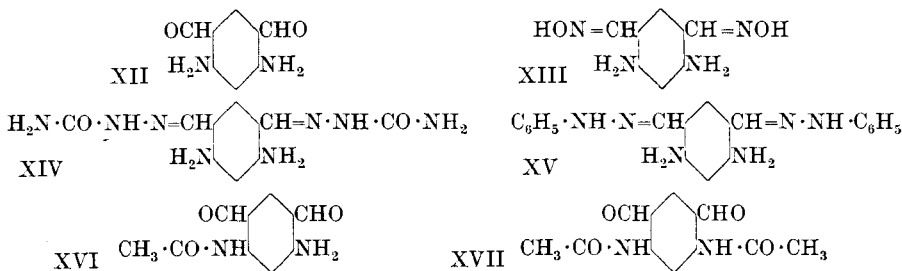
Die katalytische Reduktion des Dinitro-isophtalaldehyds mit Nickelkatalysator verlief nicht befriedigend; etwas besser gelang sie beim Di-anil des Aldehyds. Eine sehr glatte Reduktion erzielt man hingegen mit Ferrosulfat und Ammoniak, wodurch man mit 85% Ausbeute den 4,6-Diamino-isophtal-aldehyd (XII) in langen weissen Krystallen erhält. Er ist ein beständiger, aus Wasser umkrystallisierbarer Körper, der — im Gegensatz zum Dinitro-aldehyd — auch durch Alkalien nicht verändert wird. Er lässt sich sogar aus kochender 10-proz. Natronlauge umkrystallisieren. Durch Säuren wird er hingegen verändert.

Während o-Amino-benzaldehyd (Smp. 39°) etwas niedriger schmilzt als o-Nitro-benzaldehyd (43°), schmilzt der Diamino-isophtal-aldehyd (208°) erheblich höher als der Dinitro-aldehyd (130°). Dies erscheint indessen nicht auffallend, da z. B. 2,5-Diamino-terephthal-aldehyd sogar über 300° schmilzt¹⁾. Der monomolekulare Charakter unserer Substanz wurde durch eine Molekulargewichtsbestimmung bestätigt.

Der Diamino-isophtal-aldehyd zeigt die normalen Reaktionen der Carbonyl- und Aminogruppen. Als Derivate der Carbonylgruppen haben wir sein Di-oxim (XIII) und Di-semicarbazon (XIV) sowie ein Mono- und Di-phenylhydrazon (XV) dargestellt. Von den Amino-

¹⁾ I.-G. Farbenindustrie A.-G., C. 1931, I, 3722; II, 1925.

gruppen reagiert mit kaltem Essigsäure-anhydrid nur die eine; das Mono-acetylderivat (XVI) geht beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid in das schwerlösliche Di-acetylderivat (XVII) über.



Derivate des Benzo-di-pyridins.

Im 4,6-Diamino-isophtal-aldehyd (XII) lassen sich die ortho-ständigen Gruppen zu neuen pyridin-artigen Sechsringen annellieren, wenn man sie mit Substanzen kondensiert, welche die reaktionsfähige Gruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{CO}-$ enthalten. Wir haben solche Kondensationen bis jetzt mit Acetophenon und Acet-essigester ausgeführt.

Die Kondensation mit zwei Molekeln Acetophenon erfolgt durch Erwärmen mit methylalkoholischem Kaliumhydroxyd und ergibt das 2,7-Diphenyl-lin.m-benzo-dipyridin (XVIII) in sehr schönen, grünstichig gelben Kryställchen, die mit Pikrinsäure in Chloroform ein Di-pikrat geben.

Die Kondensation des Diamino-isophtal-aldehyds mit zwei Mol Acetessigester erfolgt unter ähnlichen Bedingungen und führt zum gleichfalls gut krystallisierten 2,7-Dimethyl-benzo-dipyridin-3,6-dicarbonsäure-diäthylester (XIX), der ebenfalls ein Di-pikrat zu bilden vermag.



Damit sind unseres Wissens zum erstenmal¹⁾ Derivate dieses aromatischen tricyclischen „Doppelchinolins“ dargestellt, nachdem *P. Ruggli* und *A. Staub*²⁾ schon früher partiell hydrierte Abkömmlinge desselben in Händen hatten. Wir sind zur Zeit mit dem Abbau der Substanz XIX zum Grundkörper beschäftigt und setzen die Arbeit nach verschiedenen Richtungen fort.

¹⁾ Systeme mit anderer Stellung der Stickstoffatome sind bekannt, vorwiegend mit angularer Struktur. Von obigem Ringsystem leitet sich ein pentacyclisches, nicht voll aromatisches Chinacridon ab, das *Eckert* und *Seidel* beschrieben haben; *J. pr.* [2] **210**, 338 (1921). Das aromatische Chinacridin *Niementowski's*, *B.* **29**, 76 (1896), ist nach neueren Ergebnissen desselben Autors wohl angular; *B.* **52**, 461 (1919), vgl. auch *Beilstein's Handbuch* Bd. **23**, 331. ²⁾ *Helv.* **19**, 439 (1936).

Experimenteller Teil.

4,6-Dinitro-isophthalaldehyd (III).

Der Aldehyd wurde nach der Vorschrift von *W. Borsche*¹⁾ mit einigen unwesentlichen Änderungen in grösseren Ansätzen dargestellt. 100 g 4,6-Dinitro-1,3-xylol und 150 g p-Nitroso-dimethylanilin werden in 500 cm³ Alkohol unter Zusatz von 100 g wasserfreiem Natriumcarbonat 8 Stunden auf dem Wasserbad unter Rühren am Rückflusskühler gekocht. Das abgesaugte schwarze Kondensationsprodukt wurde mit 1,5 Liter Wasser, dann dreimal mit je 350 cm³ Aceton ausgekocht. Ausbeute 130—133 g oder etwa 57% d. Th. Ein Überschuss an Nitroso-dimethylanilin verbessert die Ausbeute nicht.

100 g dieses Kondensationsproduktes wurden mit 620 cm³ Benzol und 620 cm³ Salpetersäure ($d = 1,12$) 24 Stunden auf der Maschine geschüttelt und das entstandene Nitrat des p-Aminodimethylanilins abgesaugt. Die Hauptmenge des Aldehyds ist in der Benzollösung, die von der wässrigen Schicht abgetrennt wird. Ein kleinerer Anteil Aldehyd findet sich in dem genannten Niederschlag. Letzterer wird daher dreimal mit je 150 cm³ kochendem Benzol übergossen, ganz kurz aufgekocht — bei längerem Erwärmen tritt Zersetzung ein — und das Lösungsmittel mit der Hauptmenge des Benzols vereinigt. Nach Trocknen mit Calciumchlorid wird auf 100 cm³ abdestilliert, worauf der Dinitro-isophthalaldehyd beim Erkalten in vorläufig noch rot gefärbten Nadeln krystallisiert. Die Mutterlauge gibt beim Einengen einen weiteren Anteil.

Die Ausbeute beträgt 25—28 g. Durch Umkrystallisieren aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle wird der Aldehyd analysenrein erhalten; Smp. 129,5—130° (Lit. 132°). Auch das Dioxim und Diphenylhydrazon zeigten die von *Borsche* angegebenen Eigenschaften.

Das Umkrystallisieren aus Alkohol ist nicht empfehlenswert, da der Schmelzpunkt sinkt, indem sich ein Additionsprodukt mit Alkohol bildet, das am besten durch Eindunsten einer alkoholischen Lösung gewonnen werden kann. Zwischen 90 und 100° gibt es unter teilweisem Schmelzen den Alkohol ab, um dann wieder fest zu werden.

Der Aldehyd löst sich in kalter verdünnter Natronlauge, langsamer auch in alkalisch reagierenden Salzlösungen wie Trinatriumphosphat. Aus der gelben, rasch rot werdenden Lösung entsteht mit Säuren eine braune, amorphe oder harzige Fällung. Mit Pyridin gibt der Aldehyd beim Erwärmen über 60° eine lebhaftere Reaktion unter Entwicklung von nitrosen Gasen. Die ausfallende Substanz gibt aus Wasser gelbe Krystalle vom Zersp. über 360°.

Die Bisulfitverbindung entsteht, wenn man zur Lösung des Aldehyds in Essigester langsam eine Natriumbisulfitlösung zutropft.

¹⁾ B. 56, 2357 (1923).

Beim Schütteln und Stehen scheiden sich weisse Blättchen ab, die in Wasser leicht löslich sind und durch Soda oder Säure wieder zerlegt werden.

Di-anil des 4,6-Dinitro-isophtalaldehyds (IV). 5 g Aldehyd werden mit 4,2 cm³ Anilin (etwas mehr als 2 Mol) gemischt und 15 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Die entstandene gelbrote Kruste wird mit 100 cm³ Äther ausgekocht. Das verbleibende gelbe Krystallmehl ist nahezu rein. Ausbeute 7 g. Unlöslich in Äther, löslich in Alkohol, Benzol und Essigester. Letzterer eignet sich zum Umkrystallisieren; unter Zusatz von Tierkohle erhält man schöne gelbe Nadelchen vom Smp. 164,5—165°. Die Substanz wird durch Säuren leicht wieder in Aldehyd und Anilin gespalten.

4,919 mg Subst. gaben 11,520 mg CO₂ und 1,630 mg H₂O

3,716 mg Subst. gaben 0,494 cm³ N₂ (20°, 740 mm)

C₂₀H₁₄O₄N₄ Ber. C 64,17 H 3,74 N 14,97%

Gef. „ 63,87 „ 3,71 „ 14,70%

Di-semicarbazon des 4,6-Dinitro-isophtalaldehyds (V). Die alkoholische Lösung von 0,1 g Aldehyd wird mit einer Mischung von 0,15 g Semicarbazid-chlorhydrat in 2 cm³ Wasser und 0,2 g Kaliumacetat in 3 cm³ Alkohol versetzt, worauf man einige Minuten auf 50° erwärmt. Beim Erkalten und längeren Stehen fällt ein sehr schwerlösliches gelbes Krystallmehl aus, das sich erst oberhalb 360° zersetzt.

C₁₀H₁₀O₆N₈ Ber. N 33,13 Gef. N 33,06%

4,6-Dinitro-phenylen-1,3-di-acrylsäure (VI).

20 g Dinitro-isophtalaldehyd, 100 g Malonsäure und 60 cm³ Pyridin werden 48 Stunden auf 50—55° erwärmt, worauf man noch zwei Stunden auf dem kochenden Wasserbad erhitzt. Die Säure wird mit 300 cm³ 10-proz. Schwefelsäure ausgefällt, abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Rohausbeute 16 g oder 58%.

Mit berechneten Mengen Malonsäure wurden nur Schmierer erhalten. Auch eine Vergrößerung der Pyridinmenge oder Zusatz von etwas Piperidin verschlechtern die Ausbeute. Die angegebene Methode war unter 20 Versuchen die beste.

Nach dem Umkrystallisieren lag der Smp. bei 222—223°, doch stimmte die Analyse nicht. Beim Umlösen aus Alkohol stieg der Smp. auf 226°, doch stimmte die Analyse noch weniger.

C₁₂H₈O₆N₂ Ber. C 46,75 H 2,59 N 9,09%

(aus Wasser) Gef. „ 49,68; 49,30 „ 2,61; 3,13 „ 9,80; 9,94; 9,59%

(aus Alkohol) Gef. „ 51,39; 50,93 „ 3,41; 3,98%

Vielleicht ist die Unreinheit darauf zurückzuführen, dass Pyridin allein mit dem Aldehyd gleichfalls reagieren kann. Daher wurde zunächst der Ester dargestellt und rein erhalten.

4,6-Dinitro-phenylen-1,3-di-acrylsäure-diäthylester (VII). 40 g der rohen Säure werden mit 350 cm³ absolutem Alkohol 6 Stunden auf dem Wasserbad gelinde erwärmt, wobei man Chlor-

wasserstoffgas einleitet. Nach kurzer Zeit ist die Säure gelöst, und die klare gelbe Lösung wird dunkelbraun. Dann wird mit Eis gekühlt, worauf alsbald die Krystallisation des Esters einsetzt. Man erhält 34 g Ester, die aus der zehnfachen Menge Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert werden; orangegelbe Blättchen vom Smp. 116°.

4,707 mg Subst. gaben	9,080 mg CO ₂	und	1,880 mg H ₂ O
4,695 mg Subst. gaben	0,322 cm ³ N ₂	(19°, 739 mm)	
C ₁₆ H ₁₆ O ₈ N ₂	Ber. C 52,74	H 4,39	N 7,69%
	Gef. „ 52,61	„ 4,46	„ 7,60%

Der Ester ist unlöslich in Wasser, gut löslich in Äther, Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff, sehr gut löslich in Aceton, Essigester und Benzol.

Verseifung zur Säure. Da sich mit Alkalien grüne Zeretzungsprodukte bilden, wurde der Ester auf saurem Wege verseift. 1 g Ester wird mit einer Mischung von 20 cm³ Eisessig, 16 cm³ Wasser und 2,2 cm³ konz. Schwefelsäure 3½ Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei die zunächst geschmolzene Substanz beim Umschütteln bald in Lösung geht. Beim Verdünnen mit 300 cm³ Wasser krystallisiert die Säure. Sie wird aus heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle in feinen verfilzten weissen Nadelchen vom Smp. 216° erhalten und zur Analyse im Vakuum bei 150° getrocknet.

C ₁₂ H ₈ O ₈ N ₂	Ber. C 46,75	H 2,59	N 9,09%
	Gef. „ 46,81	„ 2,72	„ 8,99%

4,6-Diamino-phenylen-1,3-di-acrylsäure-diäthylester (VIII).

18 g Dinitro-phenylen-di-acrylsäure-ester werden in 500 cm³ Essigester, 250 cm³ Alkohol und 40 cm³ Wasser gelöst und in Gegenwart von 40 g Nickelkatalysator nach *H. Rupe* bei Zimmertemperatur reduziert. Die Aufnahme betrug 95% der für zwei Nitrogruppen berechneten Wasserstoffmenge. Die vom Katalysator abgesaugte gelbe, grün fluoreszierende Lösung wird im Vakuum bis zur beginnenden Krystallisation abdestilliert. Nach Aufarbeitung der Mutterlaugen und Eiskühlung wurden insgesamt 14 g Diamino-ester erhalten.

Gelbe, perlmutterglänzende Blättchen vom Smp. 195—196°. Sehr gut löslich in Aceton und Essigester, etwas weniger in Äther, Alkohol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, in kochendem Wasser schwerlöslich.

Umkrystallisieren aus Alkohol bewirkt eine Rotfärbung; das Analysenpräparat wurde durch Auflösen in einer Mischung von Essigester, Alkohol und Wasser (10:5:1,5) und Eindunsten im Vakuum erhalten, gab aber zu niedrige Kohlenstoffwerte, obwohl keine freie Säure nachweisbar war.

C ₁₈ H ₂₀ O ₄ N ₂	Ber. C 63,15	H 6,90	N 9,21%
	Gef. „ 61,47; 61,54	„ 6,79; 6,69	„ 9,17%

Mit konz. Salzsäure bildet der Diamino-ester ein weisses Chlorhydrat, das sich beim Erwärmen mit der Säure langsam löst. Nach kurzem Aufkochen scheidet sich aus der gelben Lösung beim Erkalten ein gelbes, amorphes Produkt ab, wobei sich Abspaltung von Alkohol nachweisen lässt.

Diacetyl-derivat (IX). Durch Erwärmen des Esters mit der 40-fachen Menge Essigsäure-anhydrid und Umkrystallisieren aus Eisessig. Smp. 244—245°.

6,242 mg Subst. gaben 0,409 cm³ N₂ (21°, 741 mm)
 C₂₀H₂₄O₆N₂ Ber. N 7,21 Gef. 7,23%

4,6-Dinitro-isophthalal-di-barbitursäure (X).

1,5 g Dinitro-isophthalaldehyd werden in 10 cm³ Pyridin von 30° gelöst und in eine heisse Lösung von 3 g Barbitursäure in 90 cm³ Wasser eingetragen. Die Mischung färbt sich bald rot und scheidet das Kondensationsprodukt als gelben amorphen Niederschlag aus. Der Rest wird nach längerem Stehen durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. Das Produkt ist unlöslich in Äther, mässig in Alkohol, in Pyridin unter Rotfärbung, in heissem Nitrobenzol unter Zersetzung. Zur Analyse wurde es aus kochendem Wasser unter nachträglichem Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Salzsäure umgelöst und als gelber, nicht deutlich krystalliner Niederschlag erhalten, der noch nicht rein war. Man kann die Substanz auch aus verdünntem Ammoniak mit Essigsäure umfällen.

C₁₆H₈O₁₀N₆ Ber. C 43,24 H 1,80 N 18,91%
 Gef. „ 44,88 „ 3,46 „ 17,47%

4,6-Dinitro-1,3-di-acetyl-benzol (XI).

7 g feingepulverter Dinitro-isophthalaldehyd wurden mit 200 cm³ ätherischer Diazomethanlösung übergossen, die aus 23 g Nitroso-methyl-urethan dargestellt war und daher etwa 4 g Diazomethan enthielt. Die lebhafteste Stickstoffentwicklung hörte nach 15-stündigem Stehen im Eisschrank auf; der Aldehyd hatte sich dabei unter teilweiser Lösung in ein ockergelbes Pulver verwandelt, das mit dem Ätherrückstand vereinigt wurde. Die Substanz ist nicht einheitlich. Nachdem die Schmierer bzw. leichtestlöslichen Anteile durch Anreiben mit 100 cm³ kaltem Alkohol weggelöst waren¹⁾, wurden aus dem Rückstand durch mehrmalige fraktionierte Krystallisation aus Alkohol gelbe Nadeln vom Smp. 153—154° gewonnen, die nach der Analyse aus Dinitro-di-acetyl-benzol bestehen. Sie sind löslich in warmem Alkohol, Äther, Benzol und Aceton, unlöslich in Wasser.

5,251 mg Subst. gaben 9,180 mg CO₂ und 1,510 mg H₂O
 3,198 mg Subst. gaben 0,327 cm³ N₂ (20°, 738 mm)
 C₁₀H₈O₆N₂ Ber. C 47,61 H 3,17 N 11,11%
 Gef. „ 47,68 „ 3,21 „ 11,39%

4,6-Diamino-isophthalaldehyd (XII).

Die Reduktion des Dinitro-aldehyds mit Nickelkatalysator verlief negativ: bei Verwendung von Essigester wurde die Substanz, ohne Wasserstoff aufzunehmen, un-

¹⁾ Aus dem Alkohol-Rückstand liess sich durch verschiedene Reinigungsoperationen eine krystallisierte Substanz vom Smp. 93—95° gewinnen.

verändert zurückerhalten. In Essigester-Alkohol-Wasser kam die Reaktion nach Aufnahme von 42% der berechneten Wasserstoffmenge zum Stillstand; beim Eindampfen im Vakuum erhielt man nur amorphe, nicht acetylierbare Körper.

Etwas besser ging die katalytische Hydrierung des Dinitro-isophtalaldehyd-dianils, indem hierbei unter Abspaltung von Anilin kleine Mengen Diamino-aldehyd oder bei acetylierender Aufarbeitung sein Diacetyl-derivat erhalten wurden. Viel besser gelang die Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak, analog der Darstellung von o-Aminobenzaldehyd¹⁾.

Man erwärmt eine Lösung von 368 g krystallisiertem Ferrosulfat in 800 cm³ Wasser und einigen Tropfen 10-proz. Salzsäure auf dem Wasserbad und tropft unter kräftigem mechanischem Rühren innert etwa einer Viertelstunde gleichzeitig aus zwei Tropftrichtern eine Lösung von 16 g 4,6-Dinitro-isophtalaldehyd in 600 cm³ Alkohol und 360 cm³ konz. wässriges Ammoniak zu. Dann rührt man noch eine weitere Stunde bei Wasserbadtemperatur und lässt erkalten.

Der schwarze Eisenschlamm wird abgesaugt und erschöpfend mit Aceton ausgekocht oder besser 15 Stunden lang im Soxhlet-Apparat mit Aceton ausgezogen. Die Acetonlösung wird vollständig abdestilliert und der braungraue Rückstand viermal mit je ½ Liter Wasser ausgekocht, wobei wenig Eisenschlamm zurückbleibt. Aus den filtrierten Lösungen scheidet sich beim Stehen im Eisschrank nach einigen Stunden der Diamino-isophtalaldehyd in prächtigen sternförmigen vorläufig noch gelben Krystallaggregaten ab. Er zeigt nach Absaugen und Trocknen auf dem Wasserbad den Rohmp. 202—205°. (Aus der ursprünglichen alkoholisch-wässrigen Reaktionslösung erhält man nach Eindampfen auf den 10. Teil nur einen kleinen Anteil in unreiner Form.) Die Gesamtausbeute beträgt 9,7 g oder 84% der Theorie; das Produkt enthält noch ein wenig Eisenoxyd. Durch Umkrystallisieren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle erhält man den Diamino-aldehyd in reinen, langen, weissen Krystallfäden vom Smp. 208°.

3,854 mg Subst. gaben 8,310 mg CO₂ und 1,735 mg H₂O

3,263 mg Subst. gaben 0,495 cm³ N₂ (22,5°, 744 mm)

12,37 mg Subst. gaben in 103,44 mg Campher eine Depression von 27°

C₈H₈O₂N₂ Ber. C 58,53 H 4,87 N 17,07% Mol.-Gew. 164

Gef. „ 58,81 „ 5,03 „ 16,88% „ 170

Die Substanz ist nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Mässig löslich in Äther, heissem Wasser, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, gut löslich in Essigester, Chloroform, Xylol, Alkohol, sehr gut in Eisessig und Aceton. Gegen Alkalien ist der Aldehyd sehr beständig, in 10-proz. Salzsäure löst er sich erst beim Erwärmen unter Übergang in einen rotbraunen Körper. Auch die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz einiger Tropfen 10-proz. Salzsäure nach kurzer Zeit eine orangefarbene amorphe Fällung.

¹⁾ *Bamberger*, B. 34, 1329 (1901); *Friedländer*, B. 17, 456 (1884). Wie *P. Ruggli* und *O. Schmid* gezeigt haben, gelingt aber in diesem einfacheren Falle die katalytische Reduktion sehr glatt. *Helv.* 18, 1229 (1935).

Di-oxim (XIII). Zu der heissen Lösung von 1 g 4,6-Diamino-isophtalaldehyd in 70 cm³ Alkohol giesst man die Mischung einer Lösung von 3,4 g Hydroxylamin-chlorhydrat in 25 cm³ Wasser und 4,7 g Kaliumacetat in 25 cm³ Alkohol, lässt die klare Lösung einen Tag stehen und versetzt darauf mit 150 cm³ Wasser, worauf das Di-oxim in einer Ausbeute von 80% krystallin ausfällt.

Es wird aus heissem Wasser unter kurzem Kochen mit Tierkohle umkrystallisiert und in weissen Krystallfäden erhalten. Das Oxim verfärbt sich bei 210° und schmilzt bei 219—220°.

1,909 mg Subst. gaben 0,494 cm³ N₂ (22,5°, 738 mm)

C₈H₁₀O₂N₄ Ber. N 28,86 Gef. N 28,56%

Di-semicarbazon (XIV). Eine Lösung von 0,2 g Diamino-isophtalaldehyd in 20 cm³ Alkohol wird mit einer Mischung von 0,3 g Semicarbazid-chlorhydrat in 4 cm³ Wasser und 0,4 g Kaliumacetat in 6 cm³ Alkohol versetzt und kurz auf 50° erwärmt. Nach 24-stündigem Stehen verdünnt man die Lösung mit 50 cm³ Wasser und saugt das feinkrystalline gelbe Pulver ab. Wegen seiner Schwerlöslichkeit konnte es nur durch längeres Auskochen mit Alkohol einigermaßen gereinigt werden. Oberhalb 360° tritt langsame Verkohlung ein.

C₁₀H₁₄O₂N₈ Ber. N 40,28 Gef. 39,10%

Mono- und Di-phenylhydrazon. 0,2 g Diamino-isophtalaldehyd werden in 20 cm³ Alkohol gelöst und mit 0,35 cm³ Phenylhydrazin versetzt. Nach 24 Stunden hat sich der grösste Teil des Phenylhydrazon-Gemisches als krystallines Pulver abgeschieden; aus der Mutterlauge erhält man beim Eindampfen noch eine kleine Menge. Ausbeute 0,3 g.

Das Mono-phenylhydrazon kann durch Auskochen mit Alkohol leicht abgetrennt werden; nach weiterem Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle erhält man grünstichig gelbe perlmutterglänzende Blättchen vom Smp. 275—276° (Zers.).

2,289 mg Subst. gaben 0,458 cm³ N₂ (22°, 740 mm)

C₁₄H₁₄ON₄ Ber. N 22,04 Gef. N 22,15%

Das Di-phenylhydrazon (XV) ist in Alkohol unlöslich und bleibt als gelbes, nicht deutlich krystallines Produkt zurück. Es zersetzt sich lebhaft bei 337°.

2,449 mg Subst. gaben 0,531 cm³ N₂ (21°, 744 mm)

C₂₀H₂₀N₈ Ber. N 24,41 Gef. N 24,22%

Mono-acetyl-4,6-diamino-isophtalaldehyd (XVI).

1 g Diamino-isophtalaldehyd wird mit 15 cm³ Essigsäureanhydrid unter gelegentlichem Umrühren drei Tage ohne Erwärmung stehen gelassen. Die Acetylierung erfolgt ohne sichtbare Lösung. Das abgesaugte und mit etwas Alkohol gewaschene Produkt wird durch zweimalige Krystallisation aus Pyridin unter Verwendung von Tierkohle in schönen, nahezu farblosen Kryställchen erhalten, die einen Stich ins Grünlich-gelbe zeigen. Der Schmelzpunkt bleibt unscharf, indem die Substanz bei 250° feucht wird und bei 270—272° unter Aufblähen schmilzt. Löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton und Anisol.

5,010 mg Subst. gaben 10,730 mg CO₂ und 2,270 mg H₂O
 3,089 Subst. gaben 0,365 cm³ N₂ (26°, 757 mm)
 C₁₀H₁₀O₃N₂ Ber. C 58,25 H 4,85 N 13,59%
 Gef. „ 58,41 „ 5,06 „ 13,43%

Dieselbe Substanz wurde auch durch Acetylierung mit Thio-essigsäure¹⁾ erhalten, indem 0,2 g Diamino-dialdehyd in 7 cm³ Thio-essigsäure gelöst und kurz zum Kochen erhitzt wurden. Nach 24 Stunden hatte sich das Mono-acetylderivat krystallin ausgeschieden.

Ber. N 13,59 Gef. N 13,63%

Di-acetyl-4,6-diamino-isophtalaldehyd (XVII).

0,4 g Mono-acetylderivat werden mit 5 cm³ Essigsäure-anhydrid eine Stunde unter Rückfluss gekocht, wobei anfangs Lösung eintritt, während sich gegen Schluss das Di-acetylderivat abzuscheiden beginnt. Nach Erkalten werden die weissen Nadelchen abgesaugt und aus Pyridin unter Kochen mit Tierkohle umkrystallisiert. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 280—282° (wird bei 270° feucht). Gut löslich in Eisessig oder Pyridin, schwerlöslich in Alkohol und Aceton.

4,671 mg Subst. gaben 9,965 mg CO₂ und 2,020 mg H₂O
 3,428 mg Subst. gaben 0,342 cm³ N₂ (27°, 744 mm)
 C₁₂H₁₂O₄N₂ Ber. C 58,06 H 4,83 N 11,29%
 Gef. „ 58,18 „ 4,83 „ 11,11%

2,7-Di-phenyl-lin.m-benzo-di-pyridin (XVIII).

0,5 g Diamino-isophtalaldehyd werden bei 100° in 5 cm³ Acetophenon gelöst und mit 3—4 Tropfen 10-proz. methylalkoholischem Kaliumhydroxyd versetzt, worauf nach 10 Minuten das Kondensationsprodukt in feinen Kryställchen ausfällt. Durch Zusatz von 50 cm³ Alkohol wird die Fällung vervollständigt; Ausbeute 0,7 g = 70% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus einer Mischung von Xylol und Alkohol (2:1) unter Zusatz von wenig Tierkohle erhält man etwas grünstichig gelbe Kryställchen vom Smp. 216—217°. Unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol und Aceton, löslich in warmem Benzol, gut löslich in heissem Xylol und Anisol sowie in kaltem Chloroform.

5,204 mg Subst. gaben 16,545 mg CO₂ und 2,270 mg H₂O
 2,970 mg Subst. gaben 0,229 cm³ N₂ (26°, 745 mm)
 C₂₄H₁₆N₂ Ber. C 86,74 H 4,81 N 8,43%
 Gef. „ 86,71 „ 4,88 „ 8,62%

Di-pikrat. Eine Lösung von 0,2 g Substanz in 10 cm³ kaltem Chloroform wird mit einer gleichfalls kalten Lösung von 0,4 g Pikrinsäure in 20 cm³ Chloroform versetzt. Orange gelbe Krystalle, in niedrig siedenden Lösungsmitteln schwerlöslich, durch hochsiedende (Xylol) unter teilweiser Zersetzung gelöst, sodass das Produkt nur mit Alkohol gewaschen wurde. Bei 270° beginnende Zersetzung.

C₃₆H₂₂O₁₄N₈ Ber. N 14,17 Gef. N 14,26%

¹⁾ Vgl. Pawlewsky, B. 31, 661 (1898).

2,7-Di-methyl-benzo-dipyridin-3,6-di-carbonsäure-diäthylester (XIX).

0,5 g 4,6-Diamino-isophtalaldehyd werden in 5 cm³ Acetessigester und 40 cm³ Alkohol gelöst und mit 2 bis 3 cm³ 10-proz. alkoholischer Natronlauge versetzt. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur filtriert man von einer geringen Menge eines gelblichen Pulvers (Natriumverbindung) ab und verdünnt mit viel Wasser, worauf 0,75—0,8 g Kondensationsprodukt in gelben Flocken ausfallen.

Durch Umkrystallisieren aus Aceton oder Alkohol wird der Ester in feinen, nahezu farblosen Krystallen erhalten; in letzterem Falle enthalten sie Krystallalkohol, der im Vakuum oder durch Erwärmen auf dem Wasserbad vertrieben wird, wobei die Krystalle verwittern. Besser eignet sich Aceton. Smp. 166—167°. Gut löslich in warmem Alkohol, Äther, Aceton, Benzol Petroläther und Chloroform.

4,920 mg Subst. gaben 12,330 mg CO₂ und 2,530 mg H₂O

4,004 mg Subst. gaben 0,286 cm³ N₂ (18°, 747 mm)

C₂₀H₂₀O₄N₂ Ber. C 68,18 H 5,68 N 7,95%

Gef. „ 68,35 „ 5,75 „ 8,12%

Dipikrat. Darstellung wie beim vorher genannten Körper. Gelbe Nadelchen, die mit Alkohol gewaschen werden.

C₃₂H₂₈O₁₈N₈ Ber. N 13,82 Gef. N 13,50%

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

36. Absorptionsspektrophotometrie von Lösungen im kurzwelligen Ultraviolett

von H. Mohler.

(15. II. 37.)

Wir beabsichtigen, einige Arbeiten mitzuteilen, die sich mit der Absorptionsspektrophotometrie von Lösungen im kurzwelligsten Ultraviolett befassen. Es ist daher zweckmässig, die Aufnahmetechnik vorweg zu beschreiben, damit in den folgenden Arbeiten darauf verwiesen werden kann.

Der Vakuumflußspatspektrograph wurde im wesentlichen nach den Angaben von G. Cario und H. D. Schmidt-Ott¹⁾ konstruiert. Kollimator- und Kameralinse haben einen Durchmesser von 8 mm und eine Brennweite von 100 mm. Das Prisma zeigt einen Winkel von 60°, eine Höhe von 10 mm und Kantenlängen von 12 mm. Der ganze Spektrograph ist auf eine Grundplatte aus Messing montiert

¹⁾ Z. Physik **69**, 719 (1931). Unser Modell wurde von Herrn Ing. Schiltknecht, Zürich, gebaut. Der gleiche Apparat ist von G. Scheibe, F. Povenz und C. F. Linström, Z. physikal. Ch. [B] **20**, 283 (1933) beschrieben worden.