

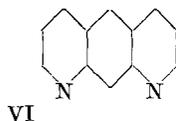
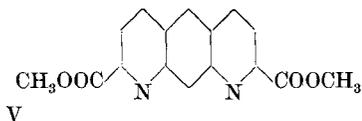
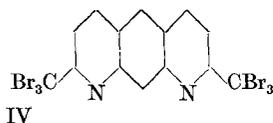
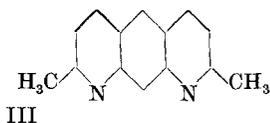
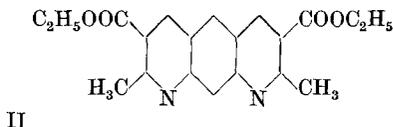
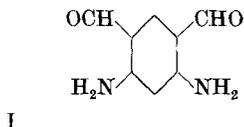
172. Über 4,6-Diamino-isophtalaldehyd III

(46. Mitteilung über Stickstoff-Heterocyclus¹⁾)

von Paul Ruggli und Hugo Frey.

(20. X. 39.)

In früherer Mitteilung über den 4,6-Diamino-isophtalaldehyd (I)²⁾ wurden beidseitige lineare Ringschlüsse³⁾ beschrieben, die bei seinen Umsetzungen mit Acetophenon, p-Methoxy-acetophenon, Acetyl-aceton, Oxalessigester, Benzoylessigester und Acetessigester eintreten. Es wurde namentlich das Umsetzungsprodukt mit 2 Mol Acetessigester (II) untersucht, das durch Verseifung und Decarboxylierung in 2,7-Dimethyl-benzo-dipyridin (III) und durch Abbau der Methylgruppen über die Stufen IV und V (bzw. die freie Säure) in das lineare Benzo-dipyridin oder 1,8-Anthrazolin (VI) übergeht.



Hydrierung des Benzo-dipyridins (VI).

Von den weiteren Reaktionen dieses Benzo-dipyridins (VI) gab die Hydrierung gute Resultate und zugleich eine Bestätigung seiner Konstitution. Reduziert man mit Natrium in heissem Amylalkohol, so werden die Pyridinkerne hydriert und man erhält das 1,2,3,4,5,6,7,8-Oktahydro-benzo-dipyridin (VII), das schon von P. Ruggli und A. Staub⁴⁾ durch Reduktion eines Doppelhydrocarbostyrils (VIII) mit Jodwasserstoffsäure im Rohr auf mühsamem

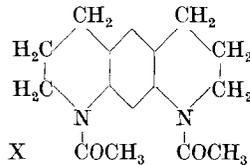
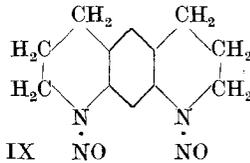
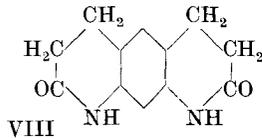
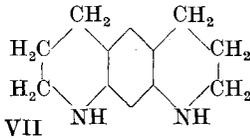
¹⁾ Letzte Mitteilung voranstehend.

²⁾ P. Ruggli und P. Hindermann, *Helv.* **20**, 272 (1937); P. Ruggli, P. Hindermann und H. Frey, *Helv.* **21**, 1066 (1938).

³⁾ Eine Diskussion der Literatur über lineare Benzo-dipyridine findet sich in der Dissertation H. Frey, Basel 1940.

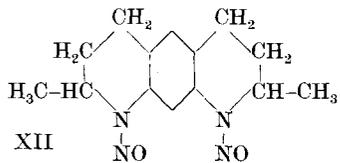
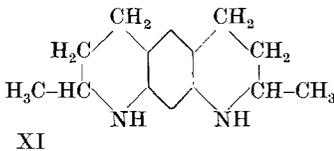
⁴⁾ *Helv.* **19**, 442, 446 (1936).

Wege erhalten worden war. Durch Darstellung des Dinitroso-derivats (IX) und des Di-acetyl-derivats (X) wurde die Identität mit dem früher erhaltenen Präparat erwiesen und damit die Struktur bestätigt.



Hydrierung des 2,7-Dimethyl-benzo-dipyridins (III).

Im Anschluss an diese Reduktion wurde auch die Hydrierung des viel leichter zugänglichen Dimethylderivats (III) untersucht. Die Einwirkung von Natrium und Amylalkohol ergab in diesem Falle ein Harz, aus dem sich ein krystallisierendes Nebenprodukt der wahrscheinlichen Summenformel $C_{13}H_{28}N_4$ abtrennen liess. Aus dem harzig bleibenden Hauptprodukt liess sich ein schön krystallisiertes farbloses Di-perchlorat darstellen, das sich nach seiner auf die Formel $C_{14}H_{20}N_2$, $2 HClO_4$ stimmenden Analyse als Salz des erwarteten Oktahydro-dimethyl-benzo-dipyridins (XI) erweist. Die durch Einwirkung von Alkali daraus dargestellte freie Base war wieder harzig, gab aber ein krystallisiertes Dinitrosoderivat (XII) in zwei wahrscheinlich stereoisomeren Formen.

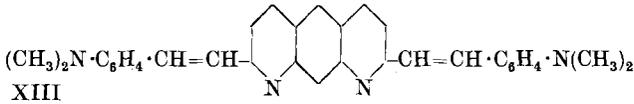


Kondensationen mit 2,7-Dimethyl-benzo-dipyridin.

In Ergänzung der früher ausgeführten Kondensationen mit Benzaldehyd und Furfurol¹⁾ wurden die reaktionsfähigen Methylgruppen noch mit p-Dimethylamino-benzaldehyd kondensiert. Das an sich orangefarbene bis hellbraune Di-(p-dimethylamino-benzal)-derivat (XIII) hat vier basische Gruppen, die sich durch eine Reihe verschiedenfarbiger Salze zu erkennen geben. Mit Salzsäure werden bei zunehmender Säurekonzentration die Farben violett, blau, grün

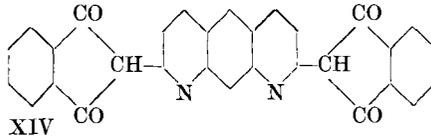
¹⁾ P. Ruggli und P. Hindermann, Helv. 21, 1068 (1938).

und gelb durchlaufen, die bei vorsichtigem Alkalizusatz wieder in umgekehrter Reihenfolge auftreten.



Einige weitere Kondensationen, die zu Farbstoffen führen sollten, ergaben nur teilweise befriedigende Resultate.

1) **Doppeltes Chinolingelb.** Bekanntlich entsteht durch Kondensation von Chinaldin mit Phthalsäure-anhydrid und Zinkchlorid das Chinolingelb, und zwar zunächst in seiner spritlöslichen Form, während der wasserlösliche, für Wolle und Seide geeignete Farbstoff durch nachträgliche Sulfonierung dargestellt wird. Bei Anwendung auf das Dimethyl-benzo-dipyridin führte die Reaktion mit Phthalsäure-anhydrid und Zinkchlorid zu einer dunkelbraunen amorphen Substanz. Besser war der Erfolg, als die Reaktion nach einem schonenderen Verfahren durchgeführt wurde, nämlich durch Erwärmen des Dimethyl-benzo-dipyridins mit Phthalsäure-ester und Natrium¹⁾. Es wurde ein scharlachrotes mikrokristallines Pulver erhalten, dessen Stickstoffgehalt auf die Formel (XIV) stimmt. Nach erfolgter Sulfonierung färbt die Substanz Wolle und Seide in saurem Bad blautichig rot, Baumwolle nur schwach²⁾.



2) Eine Kondensation von Dimethyl-benzo-dipyridin mit Isochinolin, Benzotrichlorid und Zinkchlorid, die zu einem Chinolinrot-ähnlichen Körper von höherer Molekulargröße führen sollte, ergab einen mikrokristallinen violetten Farbstoff, dessen Analyse keine Formel abzuleiten erlaubte, da die Substanz etwa 10% Sauerstoff enthielt. Der Farbstoff färbt Seide violett, tannierte Baumwolle rotviolett. Die photographische Platte wird nach freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. F. Bürki nicht sensibilisiert, wie das beim Chinolinrot der Fall ist, sondern desensibilisiert.

3) Eine Chinaldinblau-Synthese, die durch Behandeln des Jodmethylates mit Formaldehyd und Alkali versucht wurde, ergab einen schwerlöslichen schwarzen Körper.

4) Analog der Synthese von Di-chinoly-methan aus Chinaldin und 2-Chlorchinolin nach G. Scheibe³⁾ wurde das „Doppelchinaldin“ (III) mit 2 Mol 2-Chlorchinolin zusammengeschmolzen. Aus der tiefroten Schmelze erhält man ein rotstichig braunes amorphes körniges Pulver, dessen Analyse nur schlecht auf ein einseitiges oder doppelseitiges Kondensationsprodukt von Di-chinoly-methan-Charakter stimmt.

Kondensation von Diamino-isophthal-aldehyd mit Acetessigester ohne Lösungsmittel.

Die bisher beschriebene Kondensation war in Alkohol bei Zimmertemperatur in Gegenwart von wenig Alkali unter dreitägigem Stehen durchgeführt und hatte eine beidseitige Kondensation

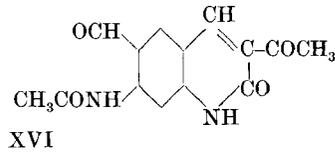
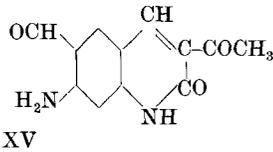
¹⁾ Vgl. Eibner und Lange, A. 315, 346 (1901).

²⁾ Ein anders gebautes „doppeltes“ Chinolingelb wurde von Porai-Koschitz und Kulikov als substantiv beschrieben; vgl. C. 1938, II, 319.

³⁾ B. 54, 790 (1921). W. König konnte diese Reaktion nicht wiederholen, B. 55, 3310 (1922).

sation des Diamino-isophthal-aldehyds unter Beteiligung der CO—CH₂-Gruppe des Acetessigesters (Formel II) ergeben. Es wurde nun gefunden, dass die beiden Komponenten nur einseitig, und zwar in anderer Weise reagieren, wenn man das Lösungsmittel weglässt und in Gegenwart von etwas Piperidin kurze Zeit zum Sieden erhitzt.

Unter Beteiligung der Estergruppe des Acetessigesters entsteht das 3-Acetyl-6-formyl-7-amino-carbostyryl (XV)

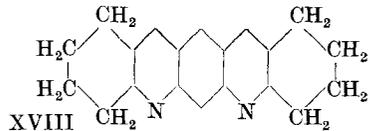
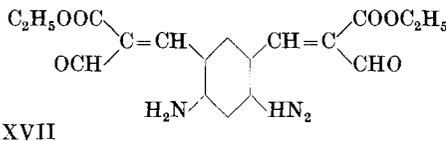


das nur als Acetylderivat (XVI) rein erhalten wurde. Die Reaktion entspricht einer von *P. Friedländer* und *C. F. Gohring*¹⁾ am o-Aminobenzaldehyd beobachteten Reaktion.

Diamino-isophthalaldehyd und Formyl-essigester.

Um bei der Kondensation des Diamino-isophthalaldehyds Methylgruppen zu vermeiden, wurde an Stelle von Acetessigester auch Formyl-essigester verwendet. Dieser erleidet in Gegenwart von Alkalien leicht Selbstkondensation zu Trimesinsäure-ester, doch konnte die gewünschte Reaktion durch Verwendung von fertigem Natrium-formyl-essigester wenigstens in bescheidener Ausbeute durchgeführt werden. Als Hauptprodukt entsteht ein offenes Kondensationsprodukt, der Diamino-isophthalal-di-(formyl-essigester) (XVII).

Daneben erhält man einen amorphen Niederschlag, der offenbar das Natriumsalz der Benzo-dipyridin-3,6-dicarbonsäure enthält, das bei der Sublimation im Vakuum Benzo-dipyridin (VI) gibt.



Diamino-isophthalaldehyd und Cyclohexanon.

Kondensiert man Diamino-isophthalaldehyd mit überschüssigem Cyclohexanon in Gegenwart von Piperidin, so entsteht als Hauptprodukt das zu erwartende 2,3-6,7-Bis-tetramethylen-benzo-dipyridin (XVIII), von dem auch ein Dipikrat dargestellt wurde.

Bei der Kondensation entstehen übrigens noch andere Produkte, die schwer abzutrennen sind und noch nicht rein erhalten wurden. Dies ist erklärlich mit Rücksicht auf den Befund von *D. Vorländer* und *K. Kunze*²⁾, die schon aus Benzaldehyd und Cyclohexanon eine ganze Reihe verschiedener Körper erhielten.

¹⁾ B. **16**, 1838 (1883).

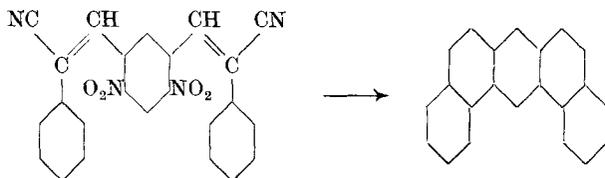
²⁾ B. **59**, 2078 (1926).

Diamino-isophtalaldehyd und Benzylecyanid.

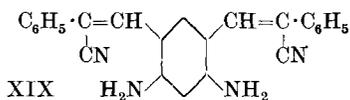
Bekanntlich kondensiert sich Benzaldehyd mit Benzylecyanid in Gegenwart von alkoholischem Natriumäthylat zu α -Phenyl-zimtsäure-nitril¹⁾. Analog reagiert o-Nitrobenzaldehyd; nach Reduktion der Nitrogruppen kann man das o-Amino- α -phenyl-zimtsäure-nitril nach *R. Pschorr* und *O. Wolfes*²⁾ mit Alkali oder Säure in 2-Amino-3-phenylchinolin umlagern, das in der Wärme mit salpetriger Säure in 3-Phenyl-carbostyryl übergeht.

In neuerer Zeit haben *H. Waldmann* und *G. Pitschak*³⁾ das Kondensationsprodukt von o-Xylylen-dicyanid und 2 Mol o-Nitrobenzaldehyd nach Verseifung der Nitrilgruppen und Reduktion der Nitrogruppen mit Natriumsulfid mittels der *Pschorr*-Reaktion in Picen-dicarbonensäure und Picen übergeführt.

Schon vor Erscheinen dieser Arbeit hatten wir Versuche im Gange, eine ähnliche Reaktion im „umgekehrten“ Sinn, d. h. mit 4,6-Dinitro- oder Diamino-isophtalaldehyd und 2 Mol Benzylecyanid auszuführen, die über eine Reihe von Zwischenstufen unter Anwendung der *Pschorr*'schen Phenanthren-Synthese zum 1,2,7,8-Dibenz-anthracen führen könnte.



Unsere Versuche ergaben folgendes: Da die üblichen alkalischen Kondensationsmittel sowie auch Piperidin den Dinitro-isophtalaldehyd zersetzen, gingen wir zum alkalibeständigen Diamino-isophtalaldehyd über und kochten ihn in alkalischer Lösung mit überschüssigem Benzylecyanid und Natronlauge. Es wurden in guter Ausbeute gelbe Kryställchen vom Zersetzungspunkt 265° erhalten, welche auch nach wiederholtem Umkrystallisieren nur annähernd auf die Formel XIX stimmten.



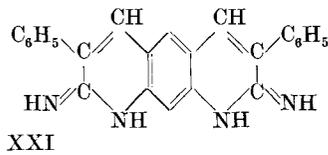
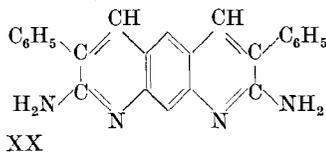
Es zeigte sich schliesslich, dass das Produkt mit Diamino-isophtalaldehyd verunreinigt war, der trotz guter Löslichkeit in Aceton mit diesem Mittel nicht zu entfernen war. Nur durch Wegsublimieren im Vakuum oder Zerstörung durch Kochen mit Salzsäure konnte er beseitigt werden. Auf letzterem Wege liess sich ein Dichlorhydrat erhalten. Durch Behandeln mit Alkali entstand dann die freie Base, die in hellgelben Kryställchen vom Smp. 301° erhalten wird und nun exakt der Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4$ entspricht. Neben der

¹⁾ *Howard V. Frost*, B. **22**, R. 199 (1889); A. **250**, 157 (1889).

²⁾ B. **32**, 3399 (1899).

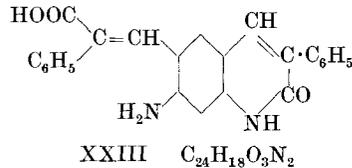
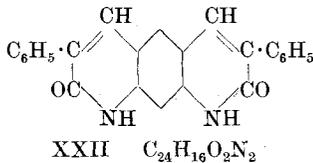
³⁾ A. **527**, 183 (1937).

Struktur XIX muss allerdings auch eine isomere Ringstruktur (XX oder XXI) in Betracht gezogen werden.

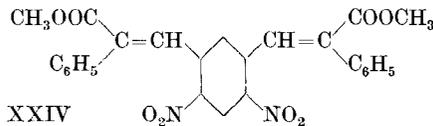


Die Acetylierung ergab ein Tetra-acetylderivat, das am besten als Derivat der Formel XXI formulierbar ist. Damit würde auch verständlich, dass zahlreiche Diazotierungsversuche (zum Zwecke der *Pschorr*-Reaktion) fehlschlagen.

Eine Verseifung der freien Base mit Salzsäure, die bei XIX zu einer Hydrolyse der Cyangruppen, bei XXI zu einer Verseifung der Imidgruppen führen sollte, ergab Nadelchen vom Smp. 364°, deren Analysenwerte zwischen den Formeln XXII und XXIII, und zwar näher bei der letzteren liegen. Diese Formel ist auch besser begründet, da die Substanz ein Natriumsalz und ein Mono-acetylderivat gibt.



Da die untersuchten Kondensationsprodukte mit Benzylcyanid auf nachträgliche Verseifung der Nitrilgruppen hinielen, wurde noch eine Kondensation mit „verseiftem Benzylcyanid“ d. h. mit Phenylessigsäure ausgeführt. In diesem Falle muss man mit Dinitro-isophthalaldehyd arbeiten, weil die Kondensation sauer ausgeführt wird. Beim Erhitzen der Komponenten mit Essigsäure-anhydrid und Zinkchlorid entsteht eine pulvrige Dicarbonsäure, die als Dimethylester (XXIV) analysenrein erhalten wurde. Zahlreiche Reduktionsversuche führten nur zu wenig definierten amorphen Produkten.



Kondensation mit Methazonsäure.

Da sich o-Amino-benzaldehyd mit Methazonsäure $HON=CH \cdot CH_2 \cdot NO_2$ unter Abspaltung von Wasser und Hydroxylamin zu 3-Nitro-chinolin kondensiert¹⁾, könnte aus 4,6-Diamino-isophthalaldehyd unter gleichen Umständen ein Dinitro-benzo-dipyridin entstehen. Wenn man die Verharzung des Di-aldehyds durch Salzsäure mittels besonderer Vorsichtsmaßregeln (Kühlung, wenig Säure) verlangsamt, können in der Tat gelb-orange Nadeln von Zersp. 290° in 20-proz. Reinausbeute erhalten werden. Doch entsprechen sie nach ihrer Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_5N_6$ nicht der erwarteten Formel; ihre Struktur muss noch aufgeklärt werden.

Wir sprechen dem Kuratorium der *Ciba*-Stiftung und der *J. Brodbeck-Sandreuter*-Stiftung für die Gewährung von Mitteln unsern verbindlichsten Dank aus.

¹⁾ Badische Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. 335197; Frdl. 13, 818.

Experimenteller Teil.

4, 6-Diamino-isophthalaldehyd (I) wurde nach *P. Ruggli* und *P. Hindermann*¹⁾ dargestellt.

2, 7-Dimethyl-benzo-dipyridin (2, 7-Dimethyl-1, 8-anthrazolin) (III).

Diese Substanz haben wir früher²⁾ aus ihrem 3,6-Dicarbonsäure-ester (II) durch gleichzeitige Verseifung und Decarboxylierung mit konz. Salzsäure im Rohr bei 130° in sehr guter Ausbeute (90%) erhalten. Da grössere Ansätze gelegentlich durch Explosion verloren gingen, haben wir daneben noch das zweite Verfahren benutzt, die freie Dimethyl-benzo-dipyridin-dicarbonsäure²⁾ mit Chinolin und Kupfer zu decarboxylieren.

1 g Säure wird mit 2 g Naturkupfer C verrieben und mit 4 cm³ Chinolin im Ölbad auf 160—230° erhitzt. Nach 20 Min. ist die Kohlendioxydentwicklung beendet. Nachdem das Chinolin durch Destillation mit Wasserdampf entfernt ist, nimmt man das Dimethyl-benzo-dipyridin in Salzsäure auf, fällt mit Natronlauge und krystallisiert aus wässrigem Alkohol um. Die Rohausbeute beträgt nach diesem Verfahren allerdings nur 0,35 g, so dass die Methode mit Salzsäure im Rohr vorteilhafter ist. Die Decarboxylierung wurde auch mit Kupferpulver allein im Vakuum bei 250° durchgeführt.

Benzo-dipyridin-2,7-dicarbonsäure-dimethylester (V).

Es wurde bereits früher die Umwandlung des Dimethyl-benzo-dipyridins in sein Hexabromderivat (IV) und dessen Verseifung mit Oleum zu Benzo-dipyridin-2,7-dicarbonsäure beschrieben³⁾. Die Säure liess sich bisher nur in Form ihres Esters rein erhalten.

0,25 g rohe Benzo-dipyridin-2,7-dicarbonsäure werden mit 2 cm³ 10-proz. Ammoniak und 2 cm³ Alkohol verrieben. Dann fügt man 20 cm³ Wasser hinzu und kocht den Ammoniaküberschuss weg, wobei die Säure in Lösung geht. Nach weiterem Zusatz von 10 cm³ Wasser versetzt man siedend heiss mit 0,5 g Silbernitrat in 10 cm³ Wasser. Der voluminöse grüngelbe Niederschlag wird mit Wasser und Methylalkohol gewaschen und nach Absaugen im Vakuum getrocknet; 0,45 g.

Das Silbersalz wird mit 70 cm³ Methylalkohol und 0,4 g Methyljodid 1 Stunde gekocht und nach Abfiltrieren des Silberjodids die Lösung auf 20 cm³ abdestilliert. Der Ester fällt in fein krystalliner Form aus. Nach Stehen in Eis erhält man 0,2 g oder 70% Ausbeute. Gelbe Nadelchen aus viel Methylalkohol; von 240° an färben sie sich grün, bei 272° schmelzen sie unter Schwarzfärbung.

5,206 mg Subst. gaben 12,360 mg CO₂ und 1,870 mg H₂O

3,523 mg Subst. gaben 0,307 cm³ N₂ (20,5°, 729 mm)

C ₁₆ H ₁₂ O ₄ N ₂	Ber. C 64,87	H 4,05	N 9,46%
	Gef. „ 64,75	„ 4,02	„ 9,69%

Benzo-dipyridin, Perchlorat und Jodmethylat.

Die Decarboxylierung der freien Benzo-dipyridin-2,7-dicarbonsäure zu Benzo-dipyridin (VI) wurde schon beschrieben. Wir haben letzteres noch durch ein Mono-

¹⁾ Helv. 20, 279 (1937).

²⁾ *P. Ruggli, P. Hindermann* und *H. Frey*, Helv. 21, 1078 (1928).

³⁾ *P. Ruggli, P. Hindermann* und *H. Frey*, Helv. 21, 1082, 1083 (1938).

perchlorat gekennzeichnet. Es entsteht, wenn man 0,1 g Benzo-dipyridin in 2 cm³ Alkohol mit 3 cm³ 60-proz. Perchlorsäure fällt und den Niederschlag aus viel Alkohol umkrystallisiert. Feine gelbe Kryställchen, die sich von 245° an zu zersetzen beginnen und bei 268° schmelzen. Bei raschem Erhitzen erfolgt Explosion.

14,411 mg Subst. gaben 7,380 mg AgCl
 $C_{12}H_8N_2$, HClO₄ Ber. Cl 12,66 Gef. Cl 12,67%

Mono-jodmethylat: 0,2 g Benzo-dipyridin werden mit 3 cm³ Methyljodid 7 Minuten gekocht. Die beim Erkalten ausfallenden roten Kryställchen werden aus methyljodidhaltigem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und im Vakuum getrocknet. Sie zersetzen sich von 200° an.

13,991 mg Subst. gaben 9,885 mg AgJ
 $C_{13}H_{11}N_2J$ Ber. J 39,44 Gef. J 38,19%

Aus der Mutterlauge erhielt man beim Eindunsten orange Kryställchen vom Zersp. ca. 240°, deren Jodgehalt von 44,75% zwischen dem eines Mono- und Di-jodmethylats liegt.

Oktahydro-benzo-dipyridin¹⁾ (VII).

Eine siedend heisse Lösung von 0,2 g Benzo-dipyridin (VI) in 5 cm³ Amylalkohol gibt man auf einmal zu 0,35 g feingeschnittenem Natrium hinzu. Nach Abklingen der Reaktion kocht man eine weitere halbe Stunde, bis alles Natrium gelöst ist, und gibt nach Abkühlen auf 100° 20 cm³ Wasser hinzu. Am andern Tag wird die amylnkoholische Lösung abgetrennt und mit 15 cm³ Wasser unter Zusatz von 5 cm³ Äther gewaschen. Ohne Rücksicht auf einige Flocken schüttelt man dreimal mit je 6 cm³ 10-proz. Salzsäure und schliesslich mit 5 cm³ Wasser aus. Diese Auszüge werden mit Natronlauge alkalisch gemacht und das hydrierte Produkt durch dreimaliges Ausschütteln mit je 20 cm³ Äther aufgenommen.

Der mit Magnesiumsulfat getrocknete Äther wird vollständig abgedampft, worauf das hellbraune Öl beim Erkalten zu Kryställchen erstarrt. Man löst in 2 cm³ warmem Alkohol, kocht mit Tierkohle und verdunstet die Lösung, wobei das Oktahydro-benzo-dipyridin in gelblichen Kryställchen ausfällt, die nach Absaugen mit Alkohol gewaschen werden; Smp. 110,5° (Erweichen bei 107°). Durch Sublimation im Vakuum bei einer Temperatur von 90—100° steigt der Smp. auf 111,5° (*Ruggli* und *Staub* 113°). Die Identifizierung erfolgte durch das Nitroso- und Acetyl-Derivat.

Das Dinitrosoderivat (IX) zeigte den Smp. 179° unter Zersetzung. Die Mischprobe mit einem Präparat von *Ruggli* und *Staub*²⁾, das den Zersp. 181° zeigte, schmolz ebenfalls bei 179° unter Zersetzung.

Das Diacetylderivat (X) gab wegen der klaren Schmelzpunkte eine bessere Identifizierung. Das neue Präparat zeigte den Smp. 143° wie das früher beschriebene (Mischprobe ebenso).

¹⁾ Vgl. auch *P. Ruggli* und *A. Staub*, *Helv.* **19**, 446, 447 (1936).

²⁾ *Helv.* **19**, 447 (1936).

Oktahydro-2,7-dimethyl-benzo-dipyridin (XI).

Die siedend heisse Lösung von 2,4 g 2,7-Dimethyl-benzo-dipyridin (III) in 50 cm³ Amylalkohol lässt man rasch auf 4 g dünn geschnittenes Natrium fließen und spült mit 10 cm³ siedendem Amylalkohol nach. Wenn die heftige Reaktion nach 5 Minuten nachlässt, erhitzt man noch eine Stunde zu lebhaftem Sieden, bis das Natrium völlig gelöst ist. Man lässt etwas abkühlen und fügt zu der erstarrenden Lösung 200 cm³ Wasser.

Nach Stehen über Nacht wird die amyalkoholische Lösung von der Natronlauge abgetrennt und zweimal mit je 150 cm³ Wasser unter Zusatz von 120 cm³ Äther (gegen Emulsionsbildung) durchgeschüttelt. Darauf entzieht man dem Amylalkohol durch dreimaliges Ausschütteln mit je 25 cm³ 10-proz. Salzsäure und schliesslich mit 25 cm³ Wasser die basischen Bestandteile und entfernt aus der stark fluoreszierenden salzsauren Lösung die Reste von Amylalkohol durch einmaliges Ausäthern. Nach Kochen mit Tierkohle macht man die saure Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch, wobei ein schwer filtrierbarer amorpher Niederschlag ausfällt, der sich harzig zusammenballt. Er wird mit Äther aufgenommen; nach Trocknen mit Magnesiumsulfat und Abdampfen erhält man ein zähes, braunes Harz (2,1 g), das beim Kühlen nahezu fest wird. Es ist zwar im Vakuum destillierbar (bei ca. 210⁰ und 12 mm), lässt sich aber weder hierdurch noch durch Anreiben mit Lösungsmitteln¹⁾ zur Krystallisation bringen.

Leitet man in die ätherische Lösung Chlorwasserstoffgas ein, so scheiden sich gelbe Kryställchen des Chlorhydrats ab. Charakteristischer ist das Di-perchlorat, das man erhält, wenn man 2 g des bei der Hydrierung erhaltenen Harzes in 4 cm³ Alkohol gelöst mit 12 cm³ 60-proz. Perchlorsäure versetzt. Unter Selbsterwärmung scheiden sich Kryställchen ab, die nach Kühlung mit Eiswasser abgesaugt und gut mit Äther gewaschen werden; Ausbeute 2,2 g. Durch Lösen in 10 cm³ Alkohol, der drei Tropfen Perchlorsäure enthält, Kochen mit Tierkohle und Ausfällen mit 60 cm³ Äther erhält man hellgelbe Nadelchen. Diese Reinigung wird noch zweimal wiederholt, das letzte Mal unter Weglassung der Perchlorsäure. Die nunmehr weissen Nadelchen werden bei 200⁰ feucht und schmelzen bei 285—286⁰ unter Zersetzung.

5,638 mg Subst.	gaben	8,360 mg CO ₂	und	2,750 mg H ₂ O	
4,948 mg Subst.	gaben	0,296 cm ³ N ₂	(22 ⁰ ,	743 mm)	
11,171 mg Subst.	gaben	7,710 mg AgCl			
C ₁₄ H ₂₂ O ₈ N ₂ Cl ₂	Ber.	C 40,29	H 5,28	N 6,72	Cl 17,03%
	Gef. „	40,44	„ 5,46	„ 6,77	„ 17,07%

¹⁾ Nur mit Dioxan erhält man bisweilen kleine Mengen weisser Krystalle, die nach Umkrystallisieren aus Dioxan und Sublimation im Vakuum bei 102⁰ schmelzen.

Di-nitroso-Derivate (XII): 2,2 g Hydrierungsprodukt werden in 20 cm³ 10-proz. Salzsäure mit Tierkohle gekocht, dann mit Wasser auf 200 cm³ verdünnt und mit 1,4 g Natriumnitrit in 20 cm³ Wasser versetzt. Der gelbe klebrige Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und ohne Trocknen in 60 cm³ heissem Alkohol gelöst. Nach Kochen mit Tierkohle krystallisieren 1,2 g schwach gelbstichige Krystalle, die nach nochmaligem Umlösen den Smp. 135—137° zeigen, aber noch nicht einheitlich sind. Durch wiederholtes langsames Umkrystallisieren erhält man ein Di-nitroso-derivat I in schwachgelblichen, glasklaren, langgestreckten Tafeln vom Smp. 164,5°.

Aus den Mutterlaugen der ersten Krystallisationen erhält man beim Eindunsten ein leichter lösliches, vermutlich stereoisomeres Di-nitroso-derivat II, das zunächst den Smp. 145° zeigt und nach dreimaligem raschem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol bei 151,5—152° schmilzt.

Prod. I. 4,596 mg Subst. gaben 10,370 mg CO₂ und 2,730 mg H₂O
2,125 mg Subst. gaben 0,382 cm³ N₂ (20°, 740 mm)

Prod. II. 4,487 mg Subst. gaben 10,125 mg CO₂ und 2,740 mg H₂O
2,515 mg Subst. gaben 0,428 cm³ N₂ (27°, 752 mm)

C ₁₄ H ₁₈ O ₂ N ₄	Ber. C	61,31	H	6,57	N	20,44%
	Prod. I. Gef. „	61,54	„	6,64	„	20,39%
	Prod. II. Gef. „	61,54	„	6,83	„	19,17%

2,7-Di-(p-dimethylamino-styryl)-benzo-dipyridin (XIII).

0,2 g 2,7-Dimethyl-benzo-dipyridin und 0,5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd werden mit 10 Tropfen Piperidin während 45 Minuten auf 170—175° erhitzt. Es entsteht eine rote Schmelze, die bald zu einer hellroten feinkrystallinen Masse erstarrt. Das Produkt wird durch Verreiben mit 6 cm³ Alkohol und scharfes Absaugen von überschüssigem Aldehyd befreit und auf dem Wasserbad getrocknet. Man erhält 0,45 g prächtige orangefarbene Kryställchen, Ausbeute nahezu theoretisch.

Der Körper löst sich, wenn auch nur schlecht, in verdünnter Salzsäure mit intensiv violetter Farbe. Durch Zusatz von stärkerer Salzsäure wird die Löslichkeit gesteigert und die Farbe durch Blau und Grün schliesslich nach Gelb verschoben. Durch vorsichtigen Alkalizusatz gelangt man in umgekehrter Farbenreihe zu einem bräunlichen Niederschlag.

Durch Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisieren aus Anisol erhält man orange, nach Trocknen hellbraune Nadelchen, die sich bei etwa 340° dunkel färben.

4,398 mg Subst. gaben 13,170 mg CO₂ und 2,605 mg H₂O
3,470 mg Subst. gaben 0,350 cm³ N₂ (18°, 746 mm)

C ₃₂ H ₃₀ N ₄	Ber. C	81,72	H	6,38	N	11,91%
	Gef. „	81,67	„	6,63	„	11,88%

Kondensation von 2,7-Dimethyl-benzo-dipyridin mit Phtalsäure-ester (doppelseitiges Chinolingelb, XIV).

0,5 g Dimethyl-benzo-dipyridin (III) wurden in 13,5 cm³ Phtalsäure-diäthylester unter Erwärmen gelöst. Bei 100° fügte man 0,5 g feingeschnittenes Natrium hinzu und erhitzte 14 Stunden unter Rühren auf dem Wasserbad, wobei das Natrium in Lösung ging und sich der dunkelrote Farbstoff ausschied. Er wurde nach Absaugen mit Alkohol gewaschen und mit 100 cm³ 5-proz. Salzsäure ausgekocht; Ausbeute 1 g.

Der Farbstoff löst sich nach Befeuchten mit Alkohol in heisser konz. Natronlauge — ähnlich wie Chinolingelb spritlöslich — auf und lässt sich durch Säure amorph fällen. Er ist in organischen Solventien schwerlöslich, am besten noch in Pyridin oder Nitrobenzol, auch etwas in Anisol und Dioxan. Die Lösungen sind orange bis rot mit starker gelbgrüner Fluoreszenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot. Aus Pyridin lässt sich der Farbstoff mit Alkohol als dunkelbräunlichrotes Produkt ausfällen; zur Analyse diente ein prächtig scharlachrotes Produkt, das nach der Behandlung mit Salzsäure noch durch Auskochen mit Alkohol und Pyridin gereinigt war.

1,856 mg Subst. gaben 0,100 cm³ N₂ (24,5°, 761 mm)

C₃₀H₁₆O₄N₂ Ber. N 5,98 Gef. N 6,19%

Acetatseide wurde im Seifenbad nicht angefärbt. Nach Sulfonierung¹⁾, Neutralisation und Fällung mit Kochsalzlösung wurden wasserlösliche rote Flocken erhalten, die Wolle und Seide im schwefelsauren Bad blautichig rot, Baumwolle in sodaalkalischem Salzbad nur schwach färben.

Einseitige Kondensation von Diamino-isophtalaldehyd und Acetessigester: 3-Acetyl-6-formyl-7-amino-carbo-styryl (XV).

0,6 g Diamino-isophtalaldehyd werden mit 6 cm³ Acetessigester und 9 Tropfen Piperidin unter Rückfluss in einem Ölbad von 170° gekocht, wobei sich der Aldehyd löst. Nach 5 Minuten beginnt die Ausscheidung gelber feiner Nadelchen. Man erhitzt noch eine halbe Stunde, saugt nach Erkalten die Kryställchen ab und wäscht sie gut mit Äther. Ausbeute 0,8 g oder 95 % der Theorie. Die Substanz wurde wiederholt in Eisessig gelöst und nach Behandlung mit Tierkohle durch Zusatz der mehrfachen Menge Wasser zur Krystallisation gebracht. Sie zersetzt sich allmählich oberhalb 250° ohne eigentlichen Schmelzpunkt. Sie war nach der Analyse noch nicht ganz einheitlich, wurde aber als Acetylderivat (XVI) rein erhalten. Man kochte eine Stunde mit Essigsäure-anhydrid und krystallisierte aus viel Eisessig unter Zusatz von Tierkohle. Gelbe Kryställchen, die sich zwischen 320 und 340° zersetzen.

4,819 mg Subst. gaben 10,880 mg CO₂ und 1,850 mg H₂O

2,886 mg Subst. gaben 0,266 cm³ N₂ (24°, 745 mm)

C₁₄H₁₂O₄N₂ Ber. C 61,77 H 4,41 N 10,30%

Gef. „ 61,57 „ 4,30 „ 10,38%

¹⁾ Analog der Vorschrift für Chinolingelb wasserlöslich.

Diamino-isophtalaldehyd und Formylessigester; Benzo-dipyridin (VI) und Diamino-isophtalal-di-formyl-essigester (XVII).

1 g Diamino-isophtalaldehyd wird in 100 cm³ warmem Alkohol gelöst und nach Erkalten auf 30° mit 14 g trockenem Natriumformyl-essigester versetzt. Letzterer löst sich teilweise, und es scheidet sich ein brauner amorpher Niederschlag ab. Nach dreitägigem Stehen erhitzt man 1 Stunde zum Sieden und filtriert heiss ab (Filtrat siehe unten). Der geringe¹⁾ Niederschlag ist offenbar das rohe Natriumsalz der Benzo-dipyridin-3,6-dicarbonsäure. Er wurde in Wasser gelöst, von kleinen unlöslichen Anteilen abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure gefällt. Nach mehrmaligem Umfällen aus Ammoniak (Tierkohle) mit Essigsäure wurde die immer noch amorphe Säure (0,06 g) mit 0,3 g Bariumoxyd und 0,5 g Kupferpulver der Decarboxylierung im Vakuum unterworfen. Bei einer Luftbadtemperatur von 150° erhielt man ein hellgelbes Sublimat, das bei 160° schmolz und mit Benzo-dipyridin (Smp. 164,5°) den Mischsmp. 162° zeigte. Die Substanz krystallisierte wie andere Präparate von Benzo-dipyridin aus Wasser in langen weissen Nadeln und war in Chloroform sehr leicht löslich.

Das Hauptprodukt der Reaktion erhält man aus dem Filtrat der ursprünglichen Reaktionslösung, wenn man nach Zusatz von 1 cm³ Wasser 8 Tage stehen lässt. Es krystallisieren dabei Natriumsalze, die man durch Zusatz von 50 cm³ Wasser wieder löst. Durch Ansäuern mit 10-proz. Salzsäure fällt ein gelber amorpher Niederschlag aus, der nunmehr in Alkali unlöslich ist. Nach Auskochen mit Aceton wurde er aus Dioxan umgelöst. Der Diamino-isophtalal-di-formyl-essigester (XVII) bildet ein gelbes mikrokrystallines Pulver, das bei 230° sintert und unter Zersetzung bei 250° schmilzt.

5,133 mg Subst. gaben 11,265 mg CO₂ und 2,550 mg H₂O

2,602 mg Subst. gaben 0,177 cm³ N₂ (20,5°, 751 mm)

C ₁₈ H ₂₀ O ₆ N ₂	Ber. C 60,00	H 5,56	N 7,78%
	Gef. „ 59,85	„ 5,56	„ 7,82%

Die Substanz gab mit Dinitro-phenylhydrazin die Carbonylreaktion.

Diamino-isophtalaldehyd und Cyclohexanon; 2,3-6,7-Bis-tetramethylen-benzo-dipyridin (XVIII).

0,2 g Diamino-isophtalaldehyd werden mit 1,5 cm³ Cyclohexanon und 2 Tropfen Piperidin während 2 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei der Aldehyd in Lösung geht. Beim Erkalten scheidet sich das Kondensationsprodukt in braunen Kryställchen aus, die nach dem Auswaschen mit Alkohol auf dem Wasserbad getrocknet werden. Die Ausbeute beträgt 0,21 g, entsprechend 60% der Theorie;

¹⁾ Ist der Niederschlag reichlicher, so enthält er meist Natrium-formyl-essigester.

Smp. 250—251° unter Dunkelfärbung. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus frisch destilliertem Essigester unter Zusatz von Tierkohle erhielt man gelbe Kryställchen vom Smp. 251° (vorher Dunkelfärbung).

Die Substanz löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und lässt sich mit Natronlauge wieder ausfällen. Sie ist ausserordentlich leicht löslich in kaltem Chloroform, leicht löslich in Dioxan, Tetrachlorkohlenstoff, Amylalkohol, Anisol, Benzol und Pyridin, schwerer in Aceton, Alkohol und Essigester. Zum Umkrystallisieren eignen sich neben Essigester und Alkohol besonders Pyridin und auch Dioxan. Aus der heissgesättigten Lösung in Essigester scheidet sich das Kondensationsprodukt bei langsamem Erkalten (im Dewar-Gefäss) als hellbräunliche durchsichtige würfelnliche Kryställchen aus. Beim Absaugen beginnt im Filtrat die Ausscheidung von gelben Nadelchen vom gleichen Schmelzpunkt. Je nach den Bedingungen kann die Reihenfolge der Krystallisation auch umgekehrt sein, d. h. bei raschem Krystallisieren bilden sich meist Nadelchen oder Blättchen, deren Schmelzpunkt meist einige Grade tiefer liegt. Zur Analyse dienten die würfelnlichen Kryställchen vom Smp. 251°, nach Trocknen im Vakuum bei 100°.

5,081 mg Subst. gaben 15,510 mg CO₂ und 3,180 mg H₂O

2,890 mg Subst. gaben 0,244 cm³ N₂ (21,5°, 760 mm)

C₂₀H₂₀N₂ Ber. C 83,33 H 6,95 N 9,72%

Gef. „ 83,25 „ 7,00 „ 9,79%

Di-pikrat. 0,2 g wurden in 27 cm³ kochendem Alkohol gelöst und mit 0,5 g Pikrinsäure in 10 cm³ Alkohol versetzt. Der schwerlösliche Niederschlag (0,36 g) zeigte nach Auswaschen mit Alkohol den Zersp. 195° unter starker Gasentwicklung.

2,368 mg Subst. gaben 0,305 cm³ N₂ (24°, 764 mm)

C₂₀H₂₀N₂, 2 C₆H₃O₇N₃ Ber. N 15,01 Gef. N 14,89%

Diamino-isophtalaldehyd und Benzylecyanid.

8 g Diamino-isophtalaldehyd werden mit 150 cm³ Alkohol, 24 cm³ Benzylecyanid (etwa 4 Mol) und 12,5 cm³ 30-proz. Natronlauge eine halbe Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach anfänglicher Lösung scheiden sich bald gelbe Kryställchen ab, die nach Stehen über Nacht abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet werden. Man erhält 11,75 g eines Körpers A, der bei 265° unter Rotfärbung und Gasentwicklung schmilzt. Dieser Anteil des Kondensationsproduktes ist noch mit Diamino-isophtalaldehyd verunreinigt.

Aus der Mutterlauge fallen nach 4 Stunden noch 1,15 g feine gelbe Nadelchen (B) aus, die nach Waschen mit Alkohol auf dem Wasserbad getrocknet werden. Sie schmelzen bei 295—296° unter Zersetzung und sind schon ziemlich rein.

Die verbleibende Mutterlauge scheidet beim Einengen auf 100 cm³ Natriumsalze und weiteres Kondensationsprodukt aus. Am

andern Tag saugt man ab, wäscht mit wenig Alkohol und entfernt durch Auskochen mit 100 cm³ Wasser und sofortiges Absaugen die Natriumsalze. Das Ungelöste (C) wird nach Waschen mit wenig Wasser auf dem Wasserbad getrocknet; Ausbeute 0,7 g vom Smp. 294⁰ unter Zersetzung. Die Präparate B und C sind annähernd rein.

Aus dem Produkt A sublimiert beim Erhitzen im Vakuum Diamino-isophtalaldehyd ab, der auf einfacherem Wege durch Zerstörung durch Salzsäure zu entfernen ist. 4 g Produkt A werden in einer Schale auf dem Wasserbad unter Rühren allmählich mit 60 cm³ konz. reiner Salzsäure versetzt. Indem die Masse infolge Zersetzung des Aldehyds rot wird, scheidet sich ein Brei von feinen Nadelchen eines Chlorhydrats ab, das nach insgesamt 20 Minuten Erwärmen mit 50 cm³ Wasser verrührt und abgesaugt wird. Das Chlorhydrat löst sich in 700 cm³ siedendem Wasser; nach Behandlung mit Tierkohle versetzt man das orange, stark fluoreszierende Filtrat mit einigen cm³ konz. Salzsäure, worauf sich gelb-orange Nadelchen ausscheiden, die am andern Tage abgesaugt und im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet werden. Ausbeute 4 g vom Zersp. etwa 240⁰. Aus der Mutterlauge kann der Rest mit Natronlauge als freie Base gefällt werden. Das Chlorhydrat ist aus wässriger Lösung durch Zusatz von konz. Salzsäure umkrystallisierbar. Nach wiederholter Reinigung stimmte die Analyse annähernd auf die Formel C₂₄H₁₈N₄, 2 HCl, 2 H₂O.

In reiner Form wird die freie Base (XIX, XX oder XXI) erhalten, indem man 1 g Chlorhydrat in 100 cm³ heissem Wasser löst und in 70 cm³ 5-proz. Natronlauge einrührt. Der hellgelbe, sich rasch zusammenballende Niederschlag wird nach Absaugen im Exsikkator getrocknet (0,8 g) und aus 15 cm³ Anisol umkrystallisiert¹⁾. Schöne gelbe Blättchen vom Smp. 294⁰. Durch nochmaliges Umlösen aus viel Alkohol entstehen hellgelbe Nadelchen vom Smp. 301⁰.

4,595 mg Subst. gaben 13,360 mg CO₂ und 2,150 mg H₂O

2,492 mg Subst. gaben 0,344 cm³ N₂ (24⁰, 744 mm)

C₂₄H₁₈N₄ Ber. C 79,56 H 4,96 N 15,47%
Gef. „ 79,30 „ 5,23 „ 15,53%

Die freie Base zeigt in organischen Lösungsmitteln ebenfalls starke violette Fluoreszenz. Sie ergibt mit den Präparaten B und C keine Depression.

Das Tetra-acetylderivat wird durch zweistündiges Kochen von 0,5 g Base mit 5 cm³ Essigsäure-anhydrid erhalten. Beim Erhalten scheidet es sich in langen hellgelben Fäden aus, die nach gründlichem Waschen mit Alkohol unter Zusatz von Tierkohle aus viel Alkohol umkrystallisiert werden. Smp. 238,5—239,5⁰ unter starker Zersetzung. In Pyridin ist die Substanz leicht löslich.

4,848 mg Subst. gaben 12,845 mg CO₂ und 2,180 mg H₂O

2,412 mg Subst. gaben 0,225 cm³ N₂ (23⁰, 761 mm)

C₃₂H₂₆O₄N₄ Ber. C 72,45 H 4,91 N 10,57%
Gef. „ 72,26 „ 5,03 „ 10,77%

Von den zahlreichen Versuchen zur Verseifung der Base C₂₄H₁₈N₄ führte nur der folgende zu einem brauchbaren Ergebnis: 2 g Base wurden mit 30 cm³ konz. reiner Salzsäure 20 Stunden im Rohr auf 140—150⁰ erhitzt. Nach Erkalten fand sich eine erstarrte krystalline Masse vor, während sich in der sauren Flüssigkeit hellgelbe Nadelchen abgeschieden hatten. Das saure Filtrat entwickelte auf Zusatz von Natronlauge

¹⁾ Hierbei können die Präparate B und C mit verwendet werden.

Ammoniak, ein Zeichen, dass Verseifung eingetreten war. Die abfiltrierte Substanz (etwa 2 g vom Rohschmelzpunkt 343—346°) wurde aus der 30-fachen Menge Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die erhaltenen halogenfreien Nadelchen liessen sich aus Eisessig oder Anisol umkrystallisieren, Smp. 364°. Sie wurden 1 Stunde im Vakuum bei 100° getrocknet.

$C_{24}H_{16}O_2N_2$	Ber. C 79,12	H 4,40	N 7,69%
$C_{24}H_{18}O_3N_2$	Ber. „ 75,40	„ 4,71	„ 7,33%
	Gef. „ 76,79; 76,17	„ 4,35; 4,66	„ 7,32; 7,29%

In wässrigen Säuren oder Alkalien ist die Substanz nicht löslich, wohl aber in siedendem Alkohol bei Zusatz von wenig 10-proz. Natronlauge. Beim Erkalten krystallisiert ein Natriumsalz in feinen Nadelchen, dessen Bildung für die Carboxylformel (XXIII) $C_{24}H_{18}O_3N_2$ spricht. Die Substanz ergab ein Acetylderivat vom Smp. 365°.

4,6-Dinitro-isophtalal-bis-phenylelessigsäure-dimethyl-ester (XXIV).

8,4 g getrocknetes phenylelessigsäures Natrium werden mit 4 g Dinitro-isophtalaldehyd, 34 cm³ Essigsäure-anhydrid und 1,2 g Zinkchlorid 40 Stunden lang im Thermostaten auf 80° erhitzt. Man giesst die rotbraune Lösung in 300 cm³ siedendes Wasser, fügt 50 cm³ 10-proz. Salzsäure hinzu und saugt nach zweitägigem Stehen die zuerst ölige, dann erstarrende Masse ab. Nach Waschen mit Wasser löst man die rohe Dinitro-isophtalal-bis-phenylelessigsäure in verdünntem Ammoniak, verdünnt die trübe Lösung mit Wasser auf 500 cm³ und filtriert siedend heiss von den amorphen Verunreinigungen ab. Das klare Filtrat wird unter starkem Rühren mit 10-proz. Salzsäure angesäuert, wobei die Säure in gelben Flocken ausfällt; Ausbeute 7,2 g. Die schwer zu reinigende Säure zeigt keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich zwischen 124—145°. Sie wurde daher über das Silbersalz verestert.

2 g Säure wurden in der eben ausreichenden Menge Ammoniak gelöst, mit Wasser auf 100 cm³ verdünnt und in der Hitze mit einer Lösung von 1,5 g Silbernitrat versetzt. Das hell gelbbraune amorphe Silbersalz wurde nach Absaugen, Waschen und Trocknen (1,97 g) mit 4 cm³ Methyljodid versetzt und nach Abklingen der spontanen Reaktion unter Zusatz von 9 cm³ Alkohol noch 1 Stunde gekocht. Durch Aufkochen mit weiteren 50 cm³ Alkohol löste sich der ausgeschiedene Ester und krystallisierte beim Verdunsten des Filtrats in gelben feinen Kryställchen, die noch zweimal aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wurden; Smp. 152,5—153,5°.

3,127; 3,423 mg Subst. gaben 7,295; 7,985 mg CO₂ und 1,300; 1,370 mg H₂O
4,848 mg Subst. gaben 0,248 cm³ N₂ (20,5°, 737 mm)

$C_{26}H_{20}O_8N_2$	Ber. C 63,93	H 4,10	N 5,73%
	Gef. „ 63,63; 63,62	„ 4,65; 4,48	„ 5,77%

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.