

86. Kondensationen mit Isophtalaldehyd und Terephtalaldehyd

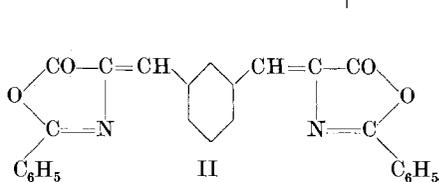
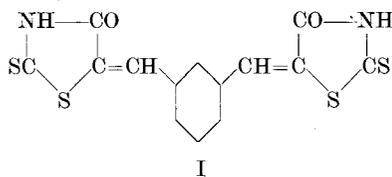
(47. Mitteilung über Stickstoff-Heterocyclen¹⁾)

von Paul Ruggli und Otto Schetty.

(11. V. 40.)

Für Ringschlussversuche im Gebiet der mehrkernigen Heterocyclen wurden einige Kondensationsprodukte der genannten zweiwertigen Aldehyde dargestellt, die als solche oder nach erfolgter Aufspaltung von Seitenkernen eine verlängerte Seitenkette mit reaktionsfähigen Gruppen ergeben können. Sie sollen im folgenden kurz beschrieben werden.

Isophtalaldehyd gibt mit Rhodanin das schon von *R. Andreasch*²⁾ beschriebene Isophtalal-di-rhodanin (I). Die Aufspaltung solcher Körper ist am einfacheren Beispiel des Benzal-rhodanins von *Ch. Gränacher*³⁾ erfolgreich zur Darstellung von Aryl-brenztraubensäure und ihren Derivaten verwendet worden; bei der vorliegenden doppelseitigen Verbindung nahm sie aber keinen einheitlichen Verlauf, wie im experimentellen Teil beschrieben wird.



Mit Hippursäure verbindet sich Isophtalaldehyd zum hellgelben, in Nadeln krystallisierenden Isophtalal-bis-(2-phenyl-5-oxazolone) (II). Bei der Spaltung dieser Verbindung durch Alkali lässt sich nur Benzoesäure fassen; die zu erwartende m-Phenylen-dibrenztraubensäure $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH})_2$ scheint recht zersezlich zu sein⁴⁾ und liess sich nicht isolieren.

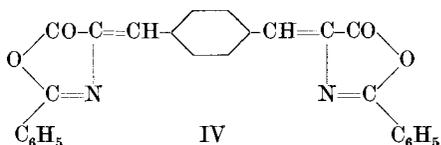
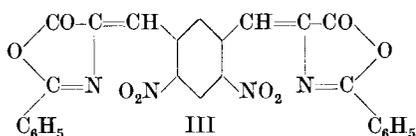
Unter ähnlichen Bedingungen, d. h. durch Kondensation in Gegenwart von Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid wurden auch die Kondensationsprodukte von 4,6-Dinitro-isophtalaldehyd sowie Terephtalaldehyd mit Hippursäure (III und IV) erhalten; ersteres ist braun, letzteres gelb-orange.

¹⁾ Letzte Mitteilung Helv. **22**, 1413 (1939); die vorliegende Arbeit ist ein Auszug aus dem I. Teil der Diss. *O. Schetty*, Basel 1940.

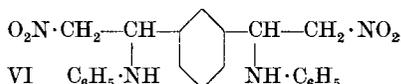
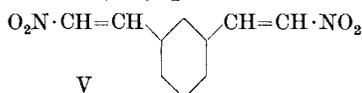
²⁾ M. **38**, 133 (1917).

³⁾ Helv. **3**, 152 (1920); **5**, 382, 610 (1922). Vgl. auch *P. L. Julian* und *B. M. Sturgis*, Am. Soc. **57**, 1126 (1935).

⁴⁾ Vgl. *R. Hemmerlé*, Ann. chim. [9] **7**, 234, 238 (1917).

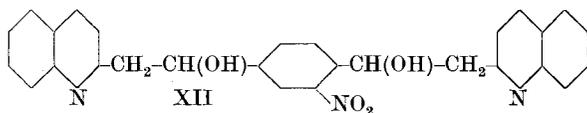
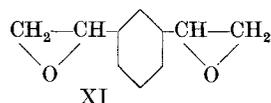
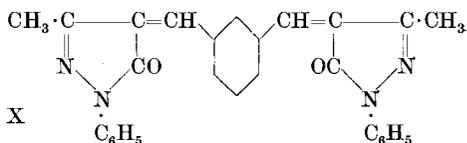
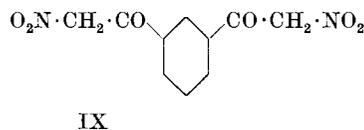
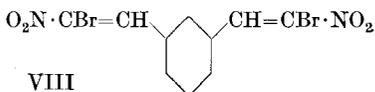
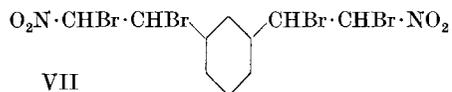


Die beidseitige Kondensation von Isophtalaldehyd mit Nitromethan lässt sich mit methylalkoholischem Kaliumhydroxyd ausführen; viel besser verläuft sie aber mit primären Aminen¹⁾, insbesondere mit Benzylamin als Kondensationsmittel. Sie führt zum *m*- ω , ω' -Di-(nitro-vinyl)-benzol (V), das ein Additionsprodukt mit Anilin (VI) gibt.



Das Tetrabromid des Di-nitro-vinyl-benzols (VII) gibt bei Einwirkung von alkoholischem Kaliumacetat hellgelbe Nadeln von *m*- ω , ω' -Di-(nitro-brom-vinyl)-benzol (VIII), welches schliesslich durch Behandlung mit methylalkoholischem Kaliumhydroxyd und hierauf mit Eisessig und Salzsäure in das farblose krystallisierte *m*-Di-(ω -nitro-acetyl)-benzol (IX) übergeht. Seine Hydrierung mit *Raney*-Nickel führte unter Aufnahme von nur etwa 8 Wasserstoffatomen zu einem dunkelroten amorphen Körper.

Isophtalaldehyd lässt sich bei Anwendung von Piperidin auch mit Phenyl-methyl-pyrazolon kondensieren; unter beidseitiger Reaktion entsteht das leuchtend rote Isophtalal-bis-(1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-5) (X).



Mit überschüssigem Diazo-methan könnte Isophtalaldehyd nach bisherigen Erfahrungen an einfacheren Beispielen in *m*-Diacetyl-benzol oder wahrscheinlicher in ein beidseitiges Äthylenoxyd (XI) übergehen. Das im Vakuum destillierbare Öl schied kein

¹⁾ *B. Priëbs*, A. **225**, 320 (1884); *Th. Posner*, B. **31**, 656 (1898); *J. Thiele*, B. **32**, 1293 (1899); *J. Thiele* und *S. Haëckel*, A. **325**, 1 (1902); *E. Knoevenagel* und *L. Walter*, B. **37**, 4502 (1904); C. **1905** II. 179; *D. E. Worrall*, Am. Soc. **56**, 1556 (1934).

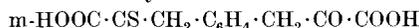
Diacetyl-benzol¹⁾ ab und gab keine Ketonreaktionen, dürfte also eher der erwähnten Äthylenoxyd-Formel entsprechen, doch war es auch durch wiederholte Fraktionierung von einer sauerstoffreicheren Verunreinigung nicht ganz zu trennen.

Erwähnt sei noch die Kondensation von Nitro-terephthalaldehyd mit Chinaldin, die bei Anwendung organischer Basen als Kondensationsmittel zu einer Aldol-artigen Additionsverbindung, dem Nitro-p-phenylen-di-(chinolyl-äthanol) (XII), führt.

Experimenteller Teil.

Versuche zur Aufspaltung²⁾ von Isophtalal-di-rhodanin und Hydrolyse. 20 g Isophtalal-di-rhodanin wurden mit einer Lösung von 22 g Natriumhydroxyd in 160 cm³ Wasser 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Erkalten tropfte man zu der braunroten Lösung unter Eiskühlung konz. Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzu, wobei unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwicklung ein weissgelber amorpher Niederschlag ausfiel, der nach Trocknen auf Ton den Zersp. 85° zeigte, aber nach seiner Analyse (zu wenig C und S) nicht auf die erwartete Phenylen-di-(thio-brenztraubensäure) stimmte.

Um die vermutlich schon eingetretene weitere Hydrolyse der Thiol- oder Thion-Gruppen wenigstens zu beenden, wurden 5 g dieser amorphen Säure in 100 cm³ konz. Ammoniak³⁾ 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und nach Eiskühlung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei erneute Schwefelwasserstoffentwicklung eintrat. Nach wiederholter Umfällung aus ammoniakalischer Lösung stieg der Zersp. auf 230°. Mit Eisen(III)-chlorid gab die alkoholische Lösung eine für Phenyl-brenztraubensäuren charakteristische dunkelgrüne Färbung³⁾, die mit Ammoniak nach Rotbraun umschlägt. Die Substanz war in warmem Alkohol schwerlöslich, in Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig unlöslich. Sie enthielt immer noch Schwefel; das Ergebnis ihrer Analyse ist am ehesten mit der Formel einer m-Phenylen-brenztraubensäure-thiobrenztraubensäure



in annähernden Einklang zu bringen.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S}$	Ber. C	54,14	H	3,75	S	12,03%
	Gef. „	52,07	„	4,49	„	14,46%

Isophtalal-bis-(2-phenyl-5-oxazolone) (II).

7,4 g Isophtalaldehyd (1 Mol), 9,2 g wasserfreies Natriumacetat (2 Mol), 20 g Hippursäure (2 Mol) und 34 g Essigsäure-anhydrid werden auf dem Wasserbad erwärmt. Es tritt eine milde Reaktion ein, die durch gelinde Kühlung gemässigt wird, so dass die Innentemperatur nicht über 100° steigt. Nach 10 Minuten Erwärmen wird der Kolbeninhalt gelb und fest. Unter gelegentlichem Umrühren erwärmt man weitere 45 Minuten und lässt erkalten. Nachdem man die Substanz mit Alkohol und mehrmals mit Wasser ausgekocht hat, trocknet man auf Ton und erhält durch Umkrystallisieren aus Essigester hellgelbe Nadeln vom Smp. 247°.

5,848 mg Subst.	gaben	15,895 mg	CO_2	und	2,160 mg	H_2O
6,565 mg Subst.	gaben	0,387 cm ³	N_2	(21°, 731 mm)		
$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$	Ber. C	74,28	H	3,81	N	6,66%
	Gef. „	74,13	„	4,13	„	6,58%

1) m-Diacetyl-benzol hat den Smp. 32°; *P. Ruggli* und *A. Staub*, *Helv.* **19**, 972 (1936).

2) Über den Verlauf solcher Aufspaltungen vgl. *Ch. Grünacher*, *Helv.* **5**, 616 (1922).

3) Vgl. *Ch. Grünacher*, *Helv.* **5**, 619 (1922).

Die Substanz ist in Anisol, Benzol, Dioxan und Xylol gut löslich, in Essigester mittelmässig und in Aceton oder Alkohol schwerlöslich.

Aufspaltungsversuche. In Anlehnung an die Vorschrift von *E. Erlenmeyer jun.*¹⁾ wurden 8 g Kondensationsprodukt mit einer Lösung von 4,6 g Natriumhydroxyd in 30 cm³ Wasser zum Sieden erwärmt, wobei das gebildete Ammoniak durch einen schwachen Luftstrom abgesaugt wurde. Nach 50 Minuten war ein fester hellgelber Körper entstanden, der neben Natriumbenzoat offenbar das Natriumsalz der m-Phenylen-di-brenztraubensäure enthielt. Aus der konz. Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure die Benzoesäure ausgefällt; aus dem Filtrat konnte die m-Phenylen-di-brenztraubensäure aber nicht gewonnen werden, da sie sich beim Einengen unter Violettfärbung und Geruch nach Isophtalaldehyd zersetzte. Vor der Zersetzung gab die Lösung mit Eisen(III)-chlorid die bereits erwähnte Farbenreaktion der Phenyl-brenztraubensäuren. Mit Phenylhydrazin entstanden nur harzige Produkte.

4,6-Dinitro-isophtalal-bis-(2-phenyl-5-oxazon) (III).

5 g Dinitro-isophtalaldehyd²⁾ (1 Mol), 8 g Hippursäure (2 Mol), 3,6 g wasserfreies Natriumacetat und 13,5 g Essigsäure-anhydrid werden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach kurzem Erwärmen tritt unter Aufschäumen eine mässige Reaktion ein, wobei die Innentemperatur auf 130° steigt³⁾ und die Farbe dunkelrotbraun wird. Man erwärmt noch 1 Stunde unter zeitweiligem Umrühren auf dem Wasserbad und lässt erkalten, worauf der Brei einmal kurz mit Alkohol und mehrmals mit Wasser ausgekocht wird. Nach dem Trocknen auf Ton beträgt die Ausbeute 8—9 g. Nach Umkrystallisieren aus Anisol zeigen die braunen Krystalle den Smp. 266°. Sie sind in Dioxan leicht löslich, in Alkohol, Anisol, Essigester und Eisessig mässig löslich, in Äther unlöslich.

5,500 mg Subst. gaben 12,395 mg CO₂ und 1,570 mg H₂O
 4,889 mg Subst. gaben 0,467 cm³ N₂ (20,5°, 737 mm)
 C₂₆H₁₄O₈N₄ Ber. C 61,18 H 2,75 N 10,98%
 Gef. „ 61,46 „ 3,19 „ 10,77%

Terephtalal-bis-(2-phenyl-5-oxazon) (IV).

1,85 g Terephtalaldehyd⁴⁾ (1 Mol), 5 g Hippursäure (2 Mol), 2,3 g wasserfreies Natriumacetat und 8,5 g Essigsäure-anhydrid wurden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich der weisse Brei allmählich gelborange färbte. Man erwärmte unter zeitweiligem Umrühren noch eine halbe Stunde weiter und kochte hierauf das Kondensationsprodukt zweimal mit Alkohol und dreimal mit Wasser aus. Nach Trocknen auf Ton betrug die Ausbeute 5,6 g oder 97% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus viel Essigester erhielt man prächtige gelborange Krystallflitter vom Smp. 271°. Sie sind in

¹⁾ A. 271, 165 (1892).

²⁾ W. Borsche, B. 56, 2357 (1923); P. Ruggli und P. Hindermann, Helv. 20, 272 (1937).

³⁾ Auch hier ist gelinde Kühlung empfehlenswert.

⁴⁾ Tetrabrom-m-xylol nach R. Deluchat, Ann. chim. [11] 1, 181 (1934); Verseifung zum Aldehyd nach A. Weissberger und H. Bach, B. 65, 28 (1932).

Chloroform mässig, in Essigester und Eisessig schwer und in Alkohol sehr schwer löslich.

4,952 mg Subst. gaben 13,470 mg CO₂ und 1,710 mg H₂O

5,404 mg Subst. gaben 0,313 cm³ N₂ (24°, 747 mm)

C₂₆H₁₆O₄N₂ Ber. C 74,28 H 3,81 N 6,66%
 Gef. „ 74,18 „ 3,86 „ 6,54%

Isophtalaldehyd und Nitromethan; m- ω , ω' -Di-(nitro-vinyl)-benzol (V).

Die Kondensation wurde zunächst in methylalkoholischer Lösung in Gegenwart von Natronlauge¹⁾ ausgeführt und ergab 7% Ausbeute, während die analoge Reaktion mit Benzaldehyd 70% ergibt; vielleicht beruht dies darauf, dass die beim ω -Nitro-styrol von verschiedenen Autoren²⁾ beschriebene Polymerisationstendenz bei zweiwertigen Verbindungen stärker in Erscheinung tritt. Mit Methylamin und besonders mit Benzylamin als Kondensationsmittel erhöhte sich die Ausbeute bedeutend, während p-Toluidin, Piperidin, Anilin, Triäthylamin und Pyridin praktisch wirkungslos waren. Einzelheiten darüber finden sich in der Dissertation O. Schetty (Basel 1940); wir geben hier nur die am besten bewährte Vorschrift wieder.

2,68 g Isophtalaldehyd (1 Mol), 3,3 cm³ Nitromethan (3 Mol) und 0,16 cm³ Benzylamin (0,08 Mol) wurden in einem Reagenzglas eingeschmolzen und 3 Stunden im siedenden Wasserbad erwärmt. Nach Erkalten wurde die Krystallmasse auf Ton zerdrückt und ergab 2,70 g vom Smp. 191—200°. Durch Umkrystallisieren aus Aceton unter Zusatz von Tierkohle erhielt man 1,55 g (35%) reines m- ω , ω' -Di-(nitro-vinyl)-benzol vom Smp. 203°.

4,228 mg Subst. gaben 8,480 mg CO₂ und 1,480 mg H₂O

4,313 mg Subst. gaben 0,488 cm³ N₂ (20°, 729 mm)

C₁₀H₈O₄N₂ Ber. C 54,55 H 3,64 N 12,72%
 Gef. „ 54,70 „ 3,91 „ 12,64%

Versuche zur Nitrierung im Kern, die bei -5° bis +15° ausgeführt wurden, gaben unverändertes Ausgangsmaterial zurück.

Additionsprodukt mit 2 Mol Anilin (VI). 3,7 g des Nitrokörpers (V) wurden mit 3,2 g frisch destilliertem Anilin in einem Reagenzglas verrührt, wobei sich der zunächst entstehende Brei verflüssigte und die Temperatur auf 32° stieg. Nach 5 Minuten entstand eine hellgelbe Masse (6,8 g), die aus Chloroform unter Zusatz von Petroläther umkrystallisiert wurde. Blassgelbe Krystalle vom Smp. 127°, in Äther und Petroläther unlöslich, in den meisten andern Lösungsmitteln gut löslich. Durch Erwärmen mit Nitrobenzol auf 100° wird die Verbindung wieder gespalten.

5,944 mg Subst. gaben 0,729 cm³ N₂ (21°, 735 mm)

C₂₂H₂₂O₄N₄ Ber. N 13,79 Gef. N 13,77%

Tetrabromid des m- ω , ω' -Di-(nitro-vinyl)-benzols (VII).

1 g Nitrokörper (1 Mol), 70 cm³ Chloroform und 0,50 cm³ Brom³⁾ (4 Mol) wurden auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht. Nach

¹⁾ D. E. Worrall, *Organic Syntheses* **9**, 66 (1929).

²⁾ Blyth und A. W. Hofmann, *A.* **53**, 316 (1845); B. Priebis, *A.* **225**, 339 (1884) und D. E. Worrall, *Am. Soc.* **49**, 1600 (1927).

³⁾ Vgl. die einseitige Reaktion bei J. Thiele und S. Haackel, *A.* **325**, 8 (1902); B. Priebis, *A.* **225**, 341 (1884).

einer halben Stunde war die Substanz gelöst, worauf man erneut 1 g Nitrokörper und 0,50 cm³ Brom zugab. Dies wurde in halbstündigem Abstand noch zweimal wiederholt, so dass im ganzen 4 g Substanz bromiert wurden. Nach dem letzten Zusatz wurde noch 1 Stunde gekocht, das Chloroform bis auf 15 cm³ abdestilliert und der Rest in einer Schale eingeeengt. Der dunkelorange Syrup erstarrte beim Reiben zu einer orangegelben Masse, die nach Trocknen auf Ton 9,8 g wog (100%).

Nach Umkrystallisieren aus Chloroform unter Zusatz von Petroläther und Erwärmen mit Tierkohle wurden farblose Krystalle vom Smp. 147° erhalten. Sie sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ausser Petroläther gut löslich.

5,330 mg Subst. gaben	4,430 mg CO ₂ und	0,820 mg H ₂ O
19,210 mg Subst. gaben	26,835 mg AgBr	
C ₁₀ H ₈ O ₄ N ₂ Br ₄	Ber. C 22,22	H 1,48 Br 59,26%
	Gef. „ 22,66	„ 1,72 „ 59,44%

m-ω, ω'-Di-(nitro-brom-vinyl)-benzol (VIII).

4 g Tetrabromid wurden warm in 40 cm³ 95-proz. Alkohol gelöst und auf 5° abgekühlt. Dazu gab man eine gleichfalls gekühlte Lösung von 6 g Kaliumacetat in 40 cm³ Alkohol, worauf sich beim Rühren in wenigen Sekunden ein voluminöser hellgelber Niederschlag abschied, der nach Absaugen und Trocknen auf Ton 2,3 g wog (68%). Durch Umkrystallisieren aus Alkohol-Essigester erhielt man hellgelbe Nadeln vom Smp. 153°, die in den meisten Lösungsmitteln gut löslich sind.

5,163 mg Subst. gaben	6,055 mg CO ₂ und	0,770 mg H ₂ O
5,984 mg Subst. gaben	0,381 cm ³ N ₂ (20°, 735 mm)	
18,299 mg Subst. gaben	17,960 mg AgBr	
C ₁₀ H ₈ O ₄ N ₂ Br ₂	Ber. C 31,75	H 1,59 N 7,40 Br 42,32%
	Gef. „ 31,98	„ 1,67 „ 7,17 „ 41,77%

m-Di-(ω-nitro-acetyl)-benzol (IX).

1,9 g Di-(nitro-brom-vinyl)-benzol, das bis zur Reinheit umkrystallisiert sein muss, werden in 15 Minuten in kleinen Portionen zu 28 cm³ einer am Rückfluss kochenden 20-proz. Lösung von Kaliumhydroxyd in absolutem Methylalkohol unter Umschwenken zugegeben. Hierbei löst sich die Substanz unter Gelbfärbung, dann trübt sich die Lösung und es bildet sich ein hellgelber Brei oder Teig, in welchem jeder neue Zusatz vom Bromkörper eine rasch vorübergehende Rotfärbung hervorruft. Schliesslich erhitzt man im offenen Kölbchen auf dem Babo-Trichter unter Rühren mit dem Thermometer, bis die Innentemperatur 100° erreicht. Darauf gibt man Eis und Wasser (etwa 40 cm³) hinzu und giesst die klare, schwachgelbe Lösung unter Rühren in 150 cm³ eisgekühlte verdünnte Salzsäure. Die milchige Trübung scheidet sich allmählich als weissliche klebrige

Masse ab. Sie wird nach mehrstündigem Stehen durch Dekantieren gewonnen (2 g) und stellt wahrscheinlich das Dimethyl-acetal des *m-ω, ω'-Di-(nitro-acetyl)-benzols* dar. Die Substanz wird mit 10 cm³ Eisessig und 4 Tropfen konz. Salzsäure nach vorsichtigem Erwärmen auf dem Drahtnetz kurz gekocht, worauf sich aus der Lösung farblose Nadeln abscheiden, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle bei 160° schmelzen.

Durch Ausäthern der ursprünglichen, vom klebrigen Rohprodukt abdekantierten Flüssigkeit und entsprechende Weiterbehandlung erhält man einen weitem Anteil, so dass die Gesamtausbeute 1,05 g (83%) betrug. (Ausgehend von 2,68 g Isophtalaldehyd lassen sich 1,25 g dieser Substanz darstellen.)

4,337 mg Subst. gaben	7,625 mg CO ₂ und	1,280 mg H ₂ O
6,279 mg Subst. gaben	0,590 cm ³ N ₂ (19°, 755 mm)	
C ₁₀ H ₈ O ₆ N ₂	Ber. C 47,62	H 3,17 N 11,11%
	Gef. „ 47,95	„ 3,30 „ 10,91%

Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln ausser Äther und Petroläther gut löslich.

Isophtalal-bis-(1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-5) (X).

1,34 g Isophtalaldehyd (1 Mol) wird mit 3,48 g Phenyl-methyl-pyrazolon (2 Mol) unter Zerreiben vermischet und mit 3 Tropfen Piperidin im Glycerinbad unter zeitweiligem Umrühren auf eine Innentemperatur von 110—120° erwärmt, wobei sich die Masse unter Aufblähen dunkelrot färbt. Nachdem die genannte Temperatur 10 Minuten lang eingehalten wurde, versetzt man noch warm mit 20 cm³ Eisessig und saugt heiss von einem geringen ungelösten Rückstand ab, worauf sich aus dem Filtrat beim Erkalten rote Nadeln abscheiden. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform unter Zusatz von Petroläther erhält man leuchtend rote Krystalle vom Smp. 220°, die in Petroläther und Ligroin sehr schwer, in Alkohol und Essigester schwer löslich, in Dioxan, Eisessig und Chloroform gut löslich sind.

3,614 mg Subst. gaben	10,010 mg CO ₂ und	1,635 mg H ₂ O
6,210 mg Subst. gaben	0,691 cm ³ N ₂ (18,5°, 738 mm)	
C ₂₈ H ₂₂ O ₂ N ₄	Ber. C 75,34	H 4,93 N 12,56%
	Gef. „ 75,54	„ 5,06 „ 12,63%

Isophtalaldehyd und Diazomethan.

Zu einer aus 25 g Nitroso-methyl-urethan dargestellten ätherischen Lösung von Diazomethan gab man portionsweise 3 g Isophtalaldehyd, worauf eine langsame Stickstoffentwicklung begann. Nach zweitägigem Stehen im Eisschrank hinterliess die Lösung beim Verdunsten in einem dunkeln Raum ein hellgelbes Öl, dessen Hauptfraktion nach der dritten Destillation im Vakuum bei 154° und 12 mm als wasserklares Öl überging.

C ₁₀ H ₁₀ O ₂	Ber. C 74,07	H 6,17%
	Gef. „ 71,59; 71,37	„ 6,46; 6,38%

Nitro-terephthalaldehyd und Chinaldin (XII).

1,8 g Nitro-terephthalaldehyd¹⁾ (1 Mol), 2,8 cm³ frischdestilliertes Chinaldin (2 Mol), 3 cm³ absoluter Alkohol und 4 Tropfen Benzylamin wurden unter Rückfluss auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 6½ Stunden Kochen liess man über Nacht stehen, wobei die Masse zu einem gelben Krystallkuchen erstarrte. Durch Verreiben mit Äther wurden Verunreinigungen und etwas Ausgangsmaterial entfernt. Der Rest (2,6 g) war durch blosses Umkrystallisieren nicht rein zu erhalten, so dass man die Base in kochendem Amylalkohol löste und noch warm (80—90°) vorsichtig mit 70-proz. Perchlorsäure fällte. Die abgesaugten gelborangen Flocken wurden in kochendem Wasser gelöst, filtriert, und unter Rühren mit überschüssiger 10-proz. Natronlauge versetzt. Die weissgelbe freie Base wog nach Trocknen auf Ton 2,15 g oder 46 % der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Essigester unter Zusatz von Tierkohle wurden weissgelbe, bei 172° schmelzende Nadeln erhalten. Die Base ist in Äther schwer löslich, in Alkohol und Essigester mässig und in Amylalkohol, Chloroform oder Dioxan gut löslich.

5,000 mg Subst. gaben 13,305 mg CO₂ und 2,220 mg H₂O

5,039 mg Subst. gaben 0,392 cm³ N₂ (20°, 739 mm)

C ₂₈ H ₂₃ O ₄ N ₃	Ber. C	72,25	H	4,94	N	9,03%
	Gef. „	72,57	„	4,96	„	8,81%

Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.

87. Synthese des 2,7-Phenanthrolins

(48. Mitteilung über Stickstoff-Heterocyclen²⁾)

von Paul Ruggli und Otto Schetty.

(11. V. 40.)

Die angularen Benzo-dipyridine oder Phenanthroline sind vorwiegend durch Anwendung der *Skraup'schen* Chinolinsynthese auf Diamine der Benzolreihe erhalten worden; sie können als Pyridinochinoline betrachtet werden. In dem Bestreben, auch Isochinolinartige Phenanthroline wie das 2,7-Phenanthrolin (V) darzustellen, haben wir in Erweiterung der Isochinolinsynthese von *C. Pomeranz*³⁾ zweiwertige Aldehyde mit Amino-acetal umgesetzt. Letzteres kondensiert sich leicht mit Isophtalaldehyd, Terephtalaldehyd und Nitro-terephthalaldehyd zu den Verbindungen I, II und III.

¹⁾ *W. Löw*, *A.* **231**, 364 (1885); *P. Ruggli* und *E. Preiswerk*, *Helv.* **22**, 484 (1939).

²⁾ Letzte Mitteilung voranstehend.

³⁾ *M.* **14**, 117 (1893); **15**, 300 (1894) sowie *Frld.* **4**, 1148 (1894); *D. R. P.* 80 044.