

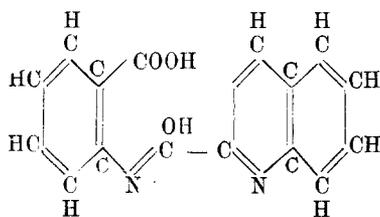
## Zur Kenntniss der Oxydationsproducte des Py $\alpha$ -Py $\alpha$ -Dichinolyls.

Von Prof. H. Weidel und Dr. J. Wilhelm.

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. März 1887.)

Die Constitution des Dichinolyls ( $C_{18}H_{12}N_2$ ), welches durch die Einwirkung von Natrium auf Chinolin gebildet wird, wurde durch die Untersuchung der Oxydationsproducte ermittelt. Nach den hiedurch gewonnenen Resultaten musste dem Dichinolyl die Py $\alpha$ -Py $\alpha$ -stellung zugesprochen werden, weil bei dieser Reaction nebst anderen Substanzen die Kyklothraustinsäure ( $C_{17}H_{12}N_2O_3$ )<sup>1</sup> entsteht.

Die Constitution letzterer Verbindung wurde durch das nachstehende Formelbild zum Ausdrucke gebracht.



Die Gründe, welche für die Richtigkeit der gegebenen Formel sprachen, waren:

1. Das Basicitätsverhältniss.

2. Die Bildung der Pyridanthrilsäure ( $C_{15}H_{10}N_2O_7$ ), die bei weiterer Oxydation entsteht und endlich Oxyisocinchomeronsäure und Anthranilsäure liefert.

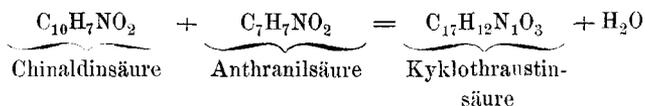
3. Die Entstehung der Chinaldin- und Anthranilsäure bei der Oxydation in saurer Lösung;

<sup>1</sup> Monatshefte für Chem. 1886, pag. 326.

4. die Leichtigkeit, mit der die Kyklothraustinsäure in ein Anhydrid übergeführt werden kann und

5. die Widerstandsfähigkeit derselben gegen die zersetzende Wirkung von Alkalien.

Diese Argumente jedoch können auch zur Stütze der Formel eines Körpers dienen, der im Sinne der Gleichung:



aus Chinaldin und Anthranilsäure eventuell entstehen kann.

Da ein solches, anhydridartiges Product möglicherweise identisch mit Kyklothraustinsäure sein konnte, haben wir, um die Constitution derselben endgiltig festzustellen, Versuche in dieser Richtung ausgeführt.

Bekanntlich hat Griess<sup>1</sup> durch Erhitzen von Metaamidobenzoesäure mit Oxalsäure die Oxalylmetoamidobenzoesäure dargestellt; weiters hat Kretschy<sup>2</sup> in derselben Weise aus Anthranil- und Oxalsäure die Synthese der Kynursäure, dem Oxydationsproducte der Kynurensäure, verwirklicht.

Wie wir uns überzeugt haben, erhält man durch Erhitzen eines Gemisches von völlig getrockneter Anthranilsäure und Chinaldinsäure auf 180—190° C. die Kyklothraustinsäure.

Die Darstellung wird in folgender Weise ausgeführt: Das Gemisch der beiden Säuren im Verhältniss von 1 Mol. zu 1 Mol. wird in einer Eprouvette im Ölbade erhitzt; bei circa 157° C. schmilzt die Masse, weiterhin tritt eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung ein. Sobald die Einwirkung (Aufschäumen) beendet ist, wird das Reactionsproduct, welches beim Abkühlen nicht erstarrt, in verdünnter Kalilauge eingetragen und mit Äther ausgeschüttelt. Hiedurch wird das Chinolin und Anilin, welches durch Zersetzung der beiden Säuren gebildet wurde, entfernt. Die ausgeschüttelte Flüssigkeit wird nach dem Verjagen des Äthers mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert. Der sich nun abscheidende flockige, fast weisse Niederschlag wird in

<sup>1</sup> Berl. Ber. XVI. 336.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chem. 1884, pag. 30.

einer grösseren Menge Äther aufgenommen. Nach dem Abdestilliren desselben hinterbleibt ein nahezu weisser krystallinischer Rückstand, der behufs weiterer Reinigung mehrmals aus siedendem Xylol umkrystallisirt wird.

Die Identität dieses so gewonnenen Productes mit Kyklothraustinsäure war unverkennbar und konnte durch den Schmelzpunkt, der zu 249.5° C (uncorr.) gefunden wurde, bestätigt werden. (Kyklothraustinsäure schmilzt bei 252° C.) Weiters sind die äusseren Eigenschaften, die Löslichkeitsverhältnisse etc. conform den früher beschriebenen Beobachtungen. Die letzten Zweifel an der Identität wurden durch die Analyse beseitigt. Sie ergab:

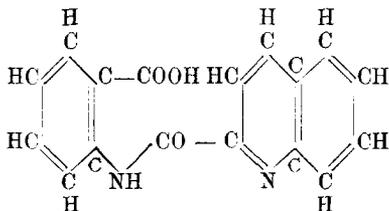
- I. 0.2394 Grm. Substanz gaben 0.5878 Grm. Kohlensäure und 0.0885 Grm. Wasser.  
 II. 0.3124 Grm. Substanz gaben 27.2 CCN bei 18° C. und 748mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{17}H_{12}N_2O_3$
C.....	69.78	—	69.86
H.....	4.28	—	4.11
N.....	—	9.89	9.58

Aus der synthetisch gewonnenen Säure haben wir durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid ein mit dem aus Kyklothraustinsäure dargestellten Anhydrid identisches Product dargestellt. Der Schmelzpunkt desselben wurde zu 196° C. gefunden, welcher mit dem seinerzeit angegebenen völlig übereinstimmt.

Nach den mitgetheilten Ergebnissen muss die Strukturformel der Kyklothraustinsäure eine kleine Abänderung erfahren, welche aus dem folgenden Schema ersichtlich wird:



Die Ausbeute an Kyklothraustinsäure durch Zusammenschmelzen von Chinaldin und Anthranilsäure ist keine günstige

