

eine leicht lösliche Base, welche ebenfalls charakteristische Salze bildet.

Der β -Nitrobromzimmtaldehyd ist bedeutend leichter löslich als die α -Verbindung. Aus Benzol-Benzin erhält man ihn in langen, durchsichtigen, gelblichen Nadeln, welche bei $96 - 97^{\circ}$ schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	5.48	5.72 pCt.

Die Phenylhydrazinverbindung entsteht sehr leicht; sie bildet grosse, goldgelbe, durchsichtige Blättchen, welche bei 134° unter Zersetzung schmelzen.

Reduktionsmittel scheinen ebenfalls zur Bildung einer Base zu führen, dieselbe bildet leicht lösliche Salze.

Beide Nitrobromverbindungen werden von übermangansaurem Kali oxydirt und es wird so gelingen, sie in Nitrobenzoësäure resp. in Nitrobromzimmtsäuren überzuführen.

427. W. Roser: Ein Dichinolin aus Benzidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Die nachstehenden Beobachtungen über ein aus Benzidin nach der von Skraup gefundenen Methode erhaltenes Dichinolin wurden schon im Sommer 1883 gemacht; die Versuche wurden begonnen, da die Dichinoline einiges Interesse verdienen, wemgleich die sich vom Diphenyl ableitenden in keiner näheren Beziehung zu den Chinaalkaloïden stehen.

Das zu den Versuchen benutzte Benzidin wurde aus Hydrazobenzol dargestellt, welches seinerseits leicht und schnell durch Behandeln von Nitrobenzol mit Zinkstaub und alkoholischer Natronlauge (nach Alexejeff Z. 1867, 497) gewonnen wird.

Die Ueberführung des Benzidins in Dichinolin gelingt leicht sowohl bei Verwendung von Dinitrodiphenyl als auch von Nitrobenzol als Oxydationsmittel des Reaktionsgemisches Benzidin, Glycerin und

¹⁾ Diese Darstellungsmethode ist jedoch nicht empfehlenswerth, da sich dem Dichinolin dann die isomere Base, welche sich vom Diphenylin ableitet, beimischt; diese wird im hiesigen Institut auch Gegenstand einer Untersuchung sein.

Schwefelsäure. An Stelle des Benzidins kann auch Hydrazobenzol angewandt werden.¹⁾ 24 g Nitrobenzol, 60 g Benzidinsulfat, 140 g Glycerin und 100 g Schwefelsäure wurden 4 bis 5 Stunden am Kühler gekocht; das Nitrobenzol verschwand und beim Abkühlen erstarrte die Masse zu einem Brei weisser Nadeln, welche in dunkler, dicker Flüssigkeit eingebettet waren. Der nach Zusatz von Wasser durch Alkali ausgefällte Theer wurde mit Benzol ausgekocht, welches beim Abdestilliren ein noch braungefärbtes, krystallinisches Produkt zurückliess. Durch Kochen mit Thierkohle in schwefelsaurer Lösung wurde Entfärbung erzielt und das leicht krystallisirende Sulfat der Base durch Alkali zersetzt. Die Ausbeute der neuen Base ist eine recht gute.

Bemerkenswerth dürfte sein, dass die Entstehung von Chinolin nicht beobachtet wurde, der Verbleib des Nitrobenzols ist daher auch hier fraglich.

Das Dichinolin, $C_{18}H_{12}N_2$, ist in kochendem Wasser sehr wenig löslich, leicht in Benzol, weniger in Aether oder Alkohol; aus letzterem krystallisirt es in kleinen, schwach gelb gefärbten, rautenförmigen Tafeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 178° und es lässt sich unzersetzt destilliren.

Das salzsaure Salz des Dichinolins ist sehr leicht löslich in Wasser und wurde beim Eindampfen seiner Lösung in concentrisch gruppirten, feinen Nadeln erhalten. Das Sulfat der Base krystallisirt leicht in kurzen Nadeln. Das Chromat und Platindoppelsalz (gefunden 29.02 pCt. Pt; berechnet für $C_{18}H_{12}N_2 \cdot HCl \cdot PtCl_4$ 29.11 pCt. Pt) sind in Wasser schwer lösliche, gelbe, krystallinisch-pulverige Verbindungen. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt die Base eine schön blau fluorescirende Lösung. Rauchende Salpetersäure wirkt selbst beim Erwärmen nicht ein, beim Erkalten krystallisirt das in der Salpetersäure schwer lösliche salpetersaure Salz der Base in langen Nadeln.

Wenn man Bromwasser zu der Lösung des chlorwasserstoffsauren Dichinolins zusetzt, so scheidet sich eine rothgelbe, krystallinische Verbindung $C_{18}H_{12}N_2Br_4$ (gefunden 57.57 pCt., berechnet 15.55 pCt. Br) aus, welche, mit Wasser gekocht, unter Abspaltung von Brom Dichinolin regenerirt; es liegt somit ein Additionsprodukt vor.

Ein Reduktionsprodukt des Dichinolins, welches beim Kochen mit Zinn und Salzsäure, bis das zuerst ausgeschiedene Zindoppelsalz wieder gelöst ist, leicht entsteht, konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Eine Disulfosäure des Dichinolins wird erhalten, wenn man die Base mit krystallisirter Schwefelsäure einige Stunden auf 190° im geschlossenen Rohr erhitzt. Die Lösung giebt, in Wasser gegossen, einen pulverigen Niederschlag. Die Sulfurirung ist eine ganz glatte,

wenn ein grosser Ueberschuss von Schwefelsäure angewandt wird. Die in Wasser und Alkohol unlösliche Disulfosäure, $C_{18}H_{10}N_2(SO_3H)_2$, giebt ein charakteristisches Ammoniaksalz. Verdünntes Ammoniak löst die Säure leicht auf, bald aber scheidet sich ein dann auch in heissem Wasser schwer lösliches Salz in glänzenden, weissen Nadeln aus, welches passend zur Reindarstellung der Säure verwandt wird. Die Kalium- und Natriumsalze der Disulfosäure sind in alkalischer Lösung beinahe unlöslich; zuerst voluminös aufgequollen, werden sie beim Kochen feinpulverig, aus verdünntem Alkohol wurde das Natriumsalz in Form kleiner Nadeln erhalten; es enthält 5 Moleküle Krystallwasser und hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{10}N_2(SO_3Na)_2 + 5H_2O$ (gefunden 8.39 pCt. Na und 15.68 pCt. H_2O ; berechnet 8.26 pCt. Na und 16.96 pCt. H_2O). Das Magnesiumsalz der Disulfosäure zeigt die Eigenschaft, sich erst beim Erwärmen der Lösung des Ammonsalzes und des Magnesiumsulfats in kleinen Nadeln auszuscheiden.

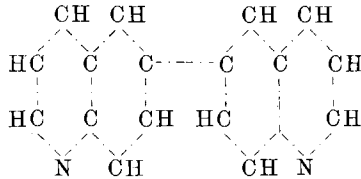
Beim Schmelzen der Disulfosäure mit Aetzkali färbt sich die Masse gelb und Säuren fällen aus der in Wasser aufgenommenen Schmelze eine gelbe, flockige Verbindung, vermuthlich das Dioxydichinolin, welches jedoch wenig beständig ist, es färbt sich schnell dunkel. Wie die Oxychinoline reagirt es leicht mit Diazverbindungen (Sulfodiazobenzol) unter Bildung rother Farbstoffe.

Das Dichinolin vereinigt sich leicht mit Alkylhalogenen zu gut krystallisirten Verbindungen; zum Zwecke ihrer Darstellung wurde die Base in alkoholischer Lösung mit dem betreffenden Jodid kurze Zeit auf 100° erwärmt. Das Jodmethyladditionsprodukt, welches in heissem Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich ist, stellt, aus Wasser krystallisirt, kleine, gelb gefärbte, scharfkantige Krystalle dar, welche bei ungefähr 300° unter Zersetzung schmelzen. Das Jodäthyladditionsprodukt, bei 270° unter Aufschäumen schmelzend, krystallisirt aus Wasser in feinen, gelben Nadeln. Die Zusammensetzung dieser beiden Ammoniumjodide entspricht den folgenden Formeln $C_{18}H_{12}N_2(CH_3J)_2$ (gefunden 46.39 pCt., berechnet 47.03 pCt. J) und $C_{18}H_{12}N_2(C_2H_5J)_2$ (gefunden 43.59 pCt., berechnet 44.72 pCt. J).

In der Zusammensetzung dieser Additionsprodukte zeigt sich ein wesentlicher Unterschied des vorliegenden Dichinolins von dem von Weidel¹⁾ ausführlich untersuchten isomeren sogenannten α -Dichinolin, welches nur ein Alkylhalogen aufnimmt, während jenes zwei solcher addirt. Die beiden isomeren Basen unterscheiden sich auch in ihren Salzen; während Weidel's Base unbeständige, schon durch Wasser zersetzt werdende Salze bildet, konnte ich bei der isomeren ein solches Verhalten nicht beobachten. Danach darf man mit Sicherheit die

¹⁾ Monatshefte für Chemie II, 491.
Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XVII.

beiden Basen als verschieden auffassen, obwohl sie in manchen Eigenschaften, wie im Schmelzpunkt und in ihren Disulfosäuren, Uebereinstimmung zeigen; auch in ihrer äusseren Krystallform sind sich die Basen sehr ähnlich. Die Verschiedenheit war übrigens vorauszusehen, da der neuen Base die Constitution



zukommt; sie wäre wohl als Dichinolin (B_4B_4) zu bezeichnen.¹⁾ Dagegen entsteht Weidel's Dichinolin, der ganz analogen Entstehung eines Dipyridins aus Pyridin bei Einwirkung von Natrium entsprechend, sehr wahrscheinlich unter Wasserstoffaustritt aus dem Pyridinring des Dichinolins.

Die Oxydation des Dichinolin-diäthyljodids mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung verläuft beim Erwärmen auf dem Wasserbade leicht und es entsteht dabei ein eigenthümlicher, roth gefärbter Körper, welcher die Eigenschaften einer Säure besitzt; die nähere Untersuchung dieses Oxydationsverlaufes möchte ich mir noch vorbehalten.

428. C. Etti: Ueber das Verhalten von Tannin und Eichenrindegerbsäure gegen verschiedene Reagenzien.

(Eingegangen am 4. August.)

Während Tannin beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter gewöhnlichem Luftdrucke, wie schon längst bekannt, Wasser aufnimmt und die theoretisch berechnete Menge Gallussäure liefert, giebt die Eichenrindegerbsäure mit demselben Reagenz, unter denselben Verhältnissen behandelt, Wasser ab, liefert ein Anhydrid und keine Spur Gallussäure. Diejenigen, welche den letztgenannten Gerbstoff unter den Händen halten, bestätigen diese Thatsache, welcher auch keine der Beobachtungen, die Hr. Böttinger in dieser Hinsicht veröffentlichte, widerspricht.

¹⁾ Will man die Benennung Dichinolin für das Polymere des Chinolins bei behalten, so müssten wohl die Basen $(C_9H_6N)_2$ als Dichinolyline bezeichnet werden.