

## 522. Ad. Claus und P. Stegelitz: $\alpha$ -Dichinolyll aus Azobenzol.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 25. October\*); mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an frühere Versuche hatten wir in diesem Sommer das Studium der Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf Azobenzol wieder aufgenommen und dabei gefunden, dass mittelst dieser Reaktion unter Umständen gute Ausbeuten an dem von Weidel<sup>1)</sup> zuerst dargestellten  $\alpha$ -Dichinolyll erhalten werden können; wenn unsere Versuche in Betreff Bestimmung der Bedingungen, unter denen diese Darstellung des Dichinolylls eine ausgiebige ist, auch noch nicht abgeschlossen sind, so veranlassen uns die neuerdings veröffentlichten Mittheilungen über die Gewinnung derselben Base aus Benzidin<sup>2)</sup> doch schon jetzt eine vorläufige Notiz über unsere Untersuchungen zu geben.

Wird das Gemisch von Azobenzol (40 g), Glycerin (160 g) und englische Schwefelsäure (150 g) über freier Flamme schnell erhitzt, so tritt bei einer gewissen Temperatur eine äusserst heftige Reaktion unter starkem Aufschäumen ein; nach dem Erkalten bildet die Reaktionsmasse einen dicken, zähen, fast schwarzen Brei, aus welchem nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Natronlauge ein braunes Harz ausgeschieden wird, das beim Destilliren mit Wasserdampf nur eine sehr geringe Menge eines flüchtigen Produktes — offenbar Chinolin<sup>3)</sup> — übergehen lässt. Durch Ausschütteln mit Aether wird nur ein kleiner Theil des Harzes gelöst, und aus dieser ätherischen Lösung hinterbleibt eine zunächst noch gelbbraune, krystallinisch erstarrende Masse, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol das reine Dichinolyll — wir bestimmten den Schmp. 178° C. (uncorr.) — in deutlichen, monoklinen Krystallen gewinnen lässt.

Die Ausbeute ist unter den geschilderten Umständen keine günstige, insofern das Harz weitaus das Hauptprodukt bildet: wir er-

---

\*) Die mit einem Stern versehenen Abhandlungen sind in Folge einer irrthümlichen Interpretation eines Abkommens zwischen Post und Redaktion einige Tage auf dem Postamt in Berlin zurückgehalten und der Redaktion daher etwas verspätet zugestellt worden. Die Redaktion.

1) Wien, Monatsh. II, 491.

2) Wien, Monatsh. V, 417; diese Berichte XVII, 1817.

3) Da wir nicht weiter gereinigtes, käufliches Azobenzol zu unseren Versuchen anwenden, so ist die Möglichkeit, dass dieses Chinolin einer Verunreinigung seine Entstehung verdankt, nicht ausgeschlossen.

hielten in verschiedenen Versuchen aus je 40 g Azobenzol niemals mehr als je  $1\frac{1}{2}$ —2 g reines Dichinolyl; aber bedeutend günstiger stellt sich die Ausbeute an letzterem, wenn man die Reaktion bei gemässigerer Temperatur, so dass das lebhaftes Aufschäumen vermieden wird, verlaufen lässt. In dieser Beziehung behalten wir uns noch die näheren Angaben für eine ergiebige Darstellungsmethode des Dichinolyls aus Azobenzol vor. Im Uebrigen auch schon bei Wasserbadtemperatur geht die Ueberführung des letzteren in das erstere vor sich, und gerade die bei diesen Versuchen gemachten Beobachtungen dürften für die ganze Auffassung des Vorgangs von besonderem Interesse sein.

20 g Azobenzol, 80 g Glycerin und ein Gemisch von 30 g englischer und 20 g rauchender Schwefelsäure wurden in einem lose verstopften Kolben 2 Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt; als das braune, dickflüssige Produkt mit Wasser verdünnt wurde, schied sich ein rothbrauner, krystallinischer Niederschlag aus, der sich nach dem Abfiltriren als ein Gemenge von unverändertem Azobenzol, etwas Harz und schwefelsaurem Benzidin ergab; aus dem wässrigen Filtrat wurde mit Natronhydrat das gebildete Dichinolyl gefällt und in der beschriebenen Weise gereinigt. Während von dieser Base nur etwa 2 g rein gewonnen wurden, betrug die Menge des Benzidinsulfats 6 g! — Diese Bildung von Benzidin aus Azobenzol legt den Gedanken nahe, ob nicht auch bei der Skraup'schen Chinolinsynthese das zugesetzte Nitrobenzol, über dessen Verbleib man bisher noch vergeblich nach Auskunft suchte, zunächst zu Azobenzol und dann weiter zu Benzidin und Dichinolyl reducirt wird, so dass man die letztere Base aus den nichtflüchtigen Rückständen bei der Chinolindarstellung als Nebenprodukt gewinnen könnte: Wir haben bereits begonnen, dieser Frage näher zu treten und überhaupt Versuche über die reducirende Wirkung eines Gemisches von Glycerin und Schwefelsäure auch mit anderen Substanzen in Angriff genommen.

Die von Hrn. Stegelitz mit dem reinen Dichinolyl ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	84.28	84.34	84.37 pCt.
H	4.94	5.02	4.69 »

Das  $\alpha$ -Dichinolyl lässt sich leicht nitriren, schon Erwärmen seiner Auflösung in rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade genügt — aus dieser Lösung fallen auf Zusatz von Wasser fast farblose, feine Krystallnadelchen, die kaum mehr basische Eigenschaften besitzen, wenigstens mit Säuren keine einfachen Salze bilden, und

z. B. aus Eisessig unverändert sich umkrystallisiren lassen — Platindoppelsalze fallen aus der Lösung in concentrirter Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorid aus — das durch verschiedenes Umkrystallisiren (auch aus vielem kochendem Wasser) gereinigte Nitrirungsprodukt beginnt beim Erhitzen etwa bei 260<sup>o</sup> C., ohne vorher zu schmelzen, Zersetzung zu erleiden unter reichlicher Entwicklung rother Dämpfe; übrigens ist vorläufigen Analysen nach das von uns bis jetzt erhaltene Nitrirungsprodukt keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge verschiedener Nitrirungsstufen, mit dessen Trennung wir eben beschäftigt sind.

Die von Hrn. Roser<sup>1)</sup> aus der Zusammensetzung der Additionsprodukte mit Jodmethyl und Jodäthyl gezogene Schlussfolgerung, dass die aus Benzidin (und demnach auch aus Azobenzol) erhaltene Base mit Weidel's  $\alpha$ -Dichinolyll nicht identisch sei, ist schon durch die Angabe von Hrn. O. W. Fischer<sup>2)</sup> widerlegt werden: Auch ich habe die beiden Additionsprodukte mit einem und mit zwei Molekülen Jodäthyl dargestellt.

Diese Verbindungen haben für mich namentlich nach 2 Richtungen hin ein besonderes Interesse: Einmal nämlich beabsichtige ich ihr Verhalten gegen Silberoxyd und gegen Alkalien zu untersuchen, und die dabei entstehenden Basen näher zu studiren in der Hoffnung, in ihnen vielleicht handlichere und beständigere Verbindungen, als in den entsprechenden Derivaten des einfachen Chinolins, zu erhalten, so dass sie eine Aufklärung über die Natur dieser eigenthümlichen Art von Basen gestatten möchten. Andererseits aber schien mir nicht minder wichtig, die Oxydationsderivate dieser Additionsprodukte kennen zu lernen: Wie man sich erinnern wird, habe ich vor einiger Zeit gezeigt<sup>3)</sup>, dass für die Halogenalkyladditionsprodukte des Chinolins die Oxydation ganz anders, wie für das Chinolin selbst verläuft, insofern sich bei ihnen dieselbe auf die Stickstoff-haltige Seite des Chinolins wirt; nun, wenn dasselbe — wie wohl zu erwarten sein dürfte — auch für die Halogenalkyladditionsprodukte des Dichinolylls gilt, dann wären aus diesen letzteren substituirte Amidoderivate einer neuen Diphenyldicarbonsäure, der Metadiphenensäure zu erwarten, und ebenso, wie aus dem Chinolinbenzylchlorid die *o*-Formylbenzylamidobenzoësäure<sup>4)</sup> entsteht, so müsste z. B. aus dem Di-Jodäthyl-Dichinolyll eine Di-Formyl-

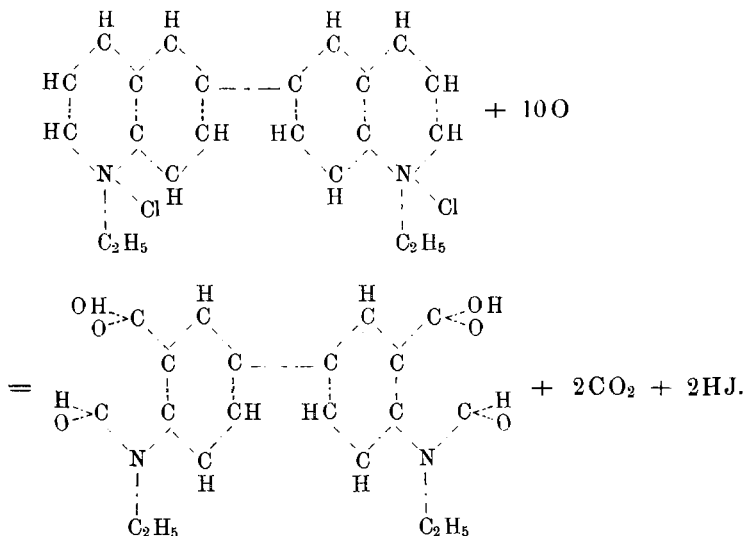
1) Diese Berichte XVII, 1819.

2) Wien, Monatsh. V, 422.

3) Diese Berichte XVII, 1284.

4) Diese Berichte XVII, 1820.

äthylamidodiphensäure nach folgendem Schema erwartet werden:



Ich hege keinen Zweifel, dass das von Hrn. Roser<sup>1)</sup> erhaltene Oxydationsprodukt in der That diese Säure, oder vielleicht das entformylirte Derivat derselben ist, da sich jedoch Hr. Roser die Untersuchung dieser Säure vorbehalten hat, so werde ich natürlich meine Versuche in dieser Richtung vor der Hand einstellen.

Nicht minder interessante Produkte sind aus der Oxydation der Dichinolyldadditionsprodukte mit einem Molekül Halogenalkyl zu erwarten, insofern bei der grossen Beständigkeit des Dichinolyls gegen Oxydationsmittel voraussichtlich die Oxydation nur an dem einen Pyridinkern, welcher mit dem Halogenalkyl addirt ist, erfolgen wird, während der andere Pyridinkern intakt bleibt: Ich hoffe über derartige Produkte in Bälde Näheres berichten zu können.

Freiburg, September 1884.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1820.