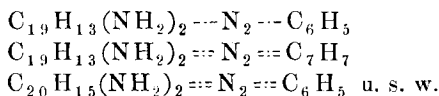


doch wahrscheinlich von einem anderen Trinitrotriphenylmethan herleiten als die bis jetzt bekannten Leukaniline und Rosaniline.

Das erste Produkt der Oxydation von *p*-Toluidin, die Barsilowsky'sche Substanz, erscheint als Repräsentant einer neuen Gruppe von Azodiamidverbindungen. Voraussichtlich werden sich Homologe von ihm, z. B.



aus Gemischen von Anilin und Toluidin, vielleicht auch aus Diazoleukanilin und Aminen darstellen lassen und es ist nicht unwahrscheinlich, dass in einigen Anilinfarben, z. B. im Mauveïn, schon ähnlich constituirte Verbindungen vorliegen.

Ueber Versuche, die hier angedeuteten Fragen zu beantworten, hoffen wir bald berichten zu können.

532. E. Ostermayer und W. Henrichsen: Synthese des α -Dichinolylins.

(Eingegangen am 30. September*); mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie bekannt, wurde diese Base zuerst von Weidel durch Einwirkung von Natrium auf Chinolin beim Erhitzen auf 192° erhalten.

Gelegentlich unserer Versuche, das Verhalten der aromatischen Diamine gegenüber der Skraup'schen Reaktion zu studiren, lag der Gedanke nahe auch das Benzidin und das demselben isomere Diphenylin in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen. Es war zu erwarten, dass, sofern nur eine der beiden Amidogruppen in die Reaktion treten sollte, ein Amidophenylchinolin entstehen oder aber, was mehr Wahrscheinlichkeit für sich hatte, dass beide Amidogruppen angegriffen und ein Dichinolylin sich bilden würde. Wie der Versuch zeigt ist der letztere Fall eingetreten.

50 g Benzidinsulfat wurden auf die bekannte Weise mit 25 g Nitrobenzol, 100 g Schwefelsäure und 120 g Glycerin am aufsteigenden Kühler langsam erhitzt. Sowie die Masse gleichmässig dünnflüssig geworden und der Beginn der Reaktion durch die allmähliche Blasenbildung an der Oberfläche des Gemisches bemerkbar wird, ist es Zeit

*) Siehe S. 2351.

die Gasflamme zu entfernen, da sonst die Entwicklung so heftig wird, dass die Masse zum Kühler herausgeschleudert werden und das Reaktionsprodukt unter starker Acroleinabgabe verloren gehen kann.

Vorsichtig eingeleitet verläuft der Prozess ganz glatt und ist schon nach kurzer Zeit unter zeitweiligem erneuertem Erwärmen beendet, bei grösseren Mengen in $2\frac{1}{2}$ —3 Stunden.

Nach dem Erkalten der Mischung gesteht der ganze Inhalt des Kolbens zu einem dicken ziemlich dunkelbraun gefärbten Brei. Es wird nun zunächst viel heisses Wasser zugesetzt und nach dem Erkalten von dem etwa der Zersetzung entgangenen Benzidinsulfat abfiltrirt, dem Filtrat durch Behandeln mit Wasserdampf das überschüssige Nitrobenzol entzogen und nun Natronhydrat zugesetzt. Es scheidet sich jetzt eine dunkelschwarzbraune theerartige Masse ab, welche die freie Base enthält. Durch Ausziehen mit sehr viel Aether kann dieselbe zwar leicht isolirt werden, es geht jedoch immerhin viel hierbei verloren und haben wir deshalb einen anderen Weg zur Reinigung des Rohproduktes eingeschlagen. Dasselbe wird in möglichst wenig Wasser und Schwefelsäure gelöst, filtrirt und das Filtrat nach dem Erkalten mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt, wodurch fast alles Dichinolylin als neutrales schwefelsaures Salz gefällt wird, welches dann durch öfteres Kochen mit Thierkohle in wässriger schwach saurer Lösung vollends gereinigt werden kann, oder aber die Rohbase wird in wenig Salzsäure gelöst und dann Zinnsalz zugesetzt, in die kochend heisse Lösung leitet man Schwefelwasserstoff ein, wodurch die Unreinigkeiten mit dem Schwefelzinn niederfallen. Durch nochmaliges Wiederholen dieser Operation ist das vom Schwefelzinn befreite Filtrat gewöhnlich nur noch gelblich gefärbt und die durch Soda gefällte freie Base fast schon rein. Durch Behandeln ihrer schwach sauren, schwefelsauren Lösung mit Thierkohle, Fällen mit Alkohol und Abpressen erhält man dann vollkommen schneeweisses Dichinolylinsulfat.

Mit Natronlauge versetzt, fällt das Dichinolylin direkt krystallinisch heraus. Aus Alkohol umkrystallisirt erhält man die Base in prächtigen perlmutterglänzenden weissen Blättchen.

Wir erhielten auf diese Weise, auch wenn grössere Mengen in Arbeit genommen wurden, ca. 33 pCt. reines Dichinolylin vom angewandten Benzidinsulfat.

Während es nun nach diesem Verfahren verhältnissmässig leicht gelingt, durch Synthese sich grössere Quantitäten α -Dichinolylins zu verschaffen, so ist die Ausbeute aus dem Benzidin eine weit grössere und die Darstellung eine einfachere, wenn bei sonst gleichen Verhältnissen statt des Nitrobenzols entweder Para- oder Orthonitrophenol in Anwendung kommt. Der Prozess verläuft hierbei viel glatter, denn die Reaktionsflüssigkeit erstarrt nach dem Erkalten zu einem Krystall-

brei von schwefelsaurem Dichinolylin, das in viel heissem Wasser gelöst auf Zusatz von Natronlauge die Base ohne jede theerartige Beimengung als hellgraues Pulver fallen lässt.

Die Behandlung mit Zinnsalz ist in diesem Falle ganz überflüssig, man kann das mit Natronlauge ausgefällte und ausgewaschene Rohprodukt ohne Weiteres in das schwefelsaure Salz verwandeln und durch Thierkohle etc. reinigen.

Die Ausbeute nach dieser modificirten Darstellungsmethode ist eine vorzügliche. Wir erhielten nämlich schon bei dem ersten Versuch aus 33 g Benzidinsulfat 24 g reines Dichinolylin entsprechend 33 g Sulfat, also die gleiche Menge von dem angewandten Ausgangsmaterial.

Wenn man auch in Betracht zieht, dass bei dem Nitriren des Phenols keineswegs theoretische Ausbeuten erhalten werden, so fällt andererseits bei dieser letzteren Darstellungsmethode ins Gewicht, dass es gleichgiltig ist, welche der drei Nitrophenole in Anwendung kommen und, dass des Weiteren viele Reinigungsoperationen in Wegfall kommen und die Ausbeute eine wesentlich viel höhere ist.

Die auf die eine oder andere Weise aus dem Benzidin erhaltene Base, welche aus kalt gesättigten alkoholisch-wässrigen Lösungen mitunter auch in schönen farblosen Nadeln krystallisirt, schmilzt bei 176—177°, ist fast ganz unlöslich in Wasser, schwer in Aether, leicht in heissem Alkohol oder Benzol.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2$	Gefunden
C	84.38	83.92 pCt.
H	4.68	5.03 »
N	10.94	10.88 »

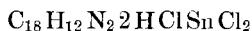
Das Verhalten verschiedener Salze dieser Base z. B. der schwefelsauren und des Chlorhydrats, Goldsalzes stimmen mit den von Weidel beschriebenen Verbindungen überein, ausgenommen des Jodmethylats, das wir nachher näher anführen wollen.

Das salpetersaure Dichinolylin ist beinahe ganz unlöslich in kaltem Wasser, so dass dasselbe fast quantitativ aus seinen Lösungen als solches ausgefällt werden kann. Das Goldsalz ist äusserst schwerlöslich und krystallisirt in sehr feinen Nadeln,



	Berechnet	Gefunden
Au	31.17	30.95 pCt.

Das Zinnsalz krystallisirt sehr leicht und schön in weissen, farblosen Nadeln, die aber an der Luft sich bald verfärben und bräunlich werden,



	Berechnet	Gefunden
Sn	22.78	22.74 pCt.

Das Jodmethylat, $C_{18}H_{12}N_2(CH_3J)_2$

	Berechnet	Gefunden
J	47.04	46.75 pCt.

Wie aus dieser Analyse hervorgeht, enthält die Substanz 2 Jodmethylgruppen, während Weidel (nach Beilstein's Handbuch) die Formel $C_{18}H_{12}N_2CH_3J$ aufstellt. Da uns die Originalabhandlung Weidel's über diesen Gegenstand nicht zu Gebote stand, so kennen wir auch die nähere Darstellung des von diesem Forscher beschriebenen Dichinolinjodmethylats nicht, sondern möchten nur bemerken, dass wir bei längerem Kochen des Dichinolylins mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung am aufsteigenden Kühler nach dem Erkalten dem Aussehen nach zweierlei Verbindungen erhielten. Demzufolge erhitzen wir die Mischung im geschlossenen Rohr auf 120° , wobei nach dem Erkalten gleichmässige gelbe Nadeln von obiger Zusammensetzung erhalten wurden.

Ferner enthält auch das Chlormethylat dieser Base, welches wir demnächst mit noch anderen gleichartigen Verbindungen der Chinolinreihe zu beschreiben uns vorbehalten, ebenfalls zwei Chlormethylgruppen.

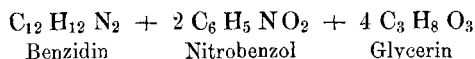
Das analog zusammengesetzte Methylsulfat,



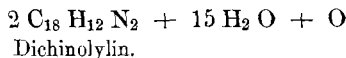
	Berechnet	Gefunden
C	46.51	46.30 pCt.
H	4.65	4.80 »
N	5.42	4.8 »
S	12.40	12.60 »

welches leicht erhältlich ist, wenn Dichinolylin mit den berechneten Mengen Schwefelsäure und Methylalkohol während 6 Stunden im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt wird, krystallisirt aus Wasser oder wässrigem Alkohol in sehr schönen, rein weissen Nadeln, die sich am Licht aber bald gelb färben. Die wässrige, sehr verdünnte Lösung zeigt prachtvoll blauviolette Fluorescenz, mit Alkalien entsteht eine blutrothe Färbung. Die Lösung besitzt einen sehr bitteren, kühlenden Geschmack.

Die Bildung des α -Dichinolylins aus dem Benzidin erfolgt, wenn wir die des Chinolins aus Anilin bis jetzt angenommene zu Grunde legen, nach folgender Gleichung:



geben:



Verhalten von Brom zu Dichinolylin.

Bringt man zu einer gesättigten, alkoholischen Lösung dieser Base langsam Brom hinzu, so entsteht zunächst ein schön orangegelber Niederschlag von anscheinend krystallinischer Struktur, der dann bei weiterem Zusatz von Brom eine hellgelbe Farbe annimmt. Bei berechneten Mengen ist es auf diese Weise leicht möglich, zweierlei Bromderivate zu erhalten, und zwar nimmt das Dichinolylin zwei oder vier Atome Brom direkt auf. Die so erhaltenen Verbindungen sind ihrem chemischen Verhalten nach Additionsprodukte. Unmittelbar nach dem Fällen mit Brom abfiltrirt, reagirt das Filtrat nicht sauer, bei längerem Stehen aber, in Berührung mit Wasser oder auch Alkohol, beginnt sich Brom abzuspalten und es entsteht theilweise bromwasserstoffsäures Dichinolylin und das Filtrat reagirt jetzt sauer.

Die orangegelbe Verbindung entspricht der Zusammensetzung $C_{18}H_{12}N_2Br_2$.

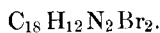
	Berechnet	Gefunden
Br	38.46	40.31 pCt.

Die hellgelbe Substanz entspricht der Formel $C_{18}H_{12}Br_4N_2$.

	Berechnet	Gefunden
	55.5	55.05 pCt.

Da sich beide Bromverbindungen in Folge ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht umkrystallisiren lassen, so rührt der etwas zu hohe Bromgehalt des ersteren Körpers offenbar von einer kleinen Beimengung des zweiten Körpers her.

Werden diese Verbindungen mit Wasser oder Alkohol einige Zeit gekocht, so geben sie theilweise Brom ab und das Dichinolylin wird regenerirt, die Flüssigkeit reagirt sauer, indem sich das bromwasserstoffsäure Salz der Base bildet. Wird die Tetrabromverbindung für sich trocken im offenen Rohr auf 180° erhitzt, so bleibt unter deutlich wahrnehmbaren Bromdämpfen schliesslich ein weisses Pulver zurück. Der Gewichtsverlust der gewogenen Substanz beträgt genau die Hälfte des Broms und die Analyse des weissen Pulvers, das sich nun in Wasser leicht löst, ergab für:



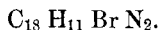
	Berechnet	Gefunden
Br	38.46	38.80 pCt.

Da auf Zusatz von Natronlauge wieder Dichinolylin mit dem Schmelzpunkt $176 - 177^{\circ}$ entstand, so hatte sich nicht, wie wir eigentlich erwarten konnten, ein Dibromdichinolylin gebildet, sondern das bromwasserstoffsäure Salz der ursprünglichen Base.

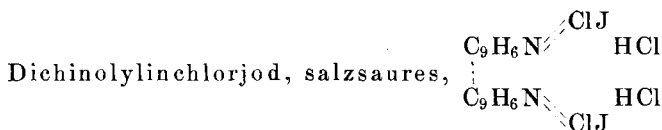
Werden beide oben beschriebenen Bromadditionsprodukte im lufttrocknen Zustande mit dem doppelten Gewicht reiner Salzsäure im geschlossenen Rohr längere Zeit auf $180 - 200^{\circ}$ erhitzt, so resultiren

in beiden Fällen in der Hauptsache die gleichen Verbindungen, nämlich die Salze eines Monobromdichinolylins, das in Wasser sehr leicht löslich ist, während ein kleiner Rückstand bleibt, der sich durch seine absolute Unlöslichkeit auszeichnet und ein gelbliches Pulver darstellt, das vermuthlich aus einer höher substituirtten Bromverbindung besteht. Ausserdem wird auch hier zum Theil Dichinolylin zurückgebildet, welches durch partielle Krystallisation etwas mühsam von der neuen Bromverbindung getrennt werden kann. Es ist immerhin auffallend, dass selbst aus dem höheren Bromadditionsprodukt hauptsächlich nur ein Atom Brom als solches substituierend eintritt.

Die freie Base, das Monobromdichinolylin, lässt sich leicht nach dem Ausfällen mit kohlen sauren Alkalien aus Alkohol in rosettenförmig an einander gereihten, feinen Nadelchen erhalten, die bei 150 bis 155° schmelzen. In kaltem Alkohol ist die Base leicht löslich. Sie entspricht laut Analyse der Formel:



	Berechnet	Gefunden
Br	23.88	24.5 pCt.



Diese interessante Doppelverbindung entsteht (nach einer allgemeinen von Dittmar und Ostermayer gefundenen Methode) durch Fällen von salzsaurem Dichinolylin in wässriger Lösung mit einer Chlorjodlösung.

Dichinolylin disulfosäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}_3\text{H}_2$. Wir haben diese Säure ebenfalls direkt aus der Benzidindisulfosäure durch Behandeln mit Nitrophenol, Glycerin und Schwefelsäure in den entsprechenden Verhältnissen erhalten.

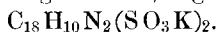
Die Benzidinsulfosäure war nach der von Griess beschriebenen Methode dargestellt.

Der Verlauf der Reaktion ist ein sehr glatter und anscheinend quantitativer.

Das Reaktionsgemisch, welches anfangs vor beginnender Zersetzung bei der bereits gesteigerten Temperatur noch dünnflüssig ist, scheidet nach und nach immer mehr eines grauen Pulvers ab, bis die Masse schliesslich zu einem dicken Klumpen gesteht. Nach dem Abtreiben des überschüssigen Orthonitrophenols durch Wasserdampf wurde der Rückstand mit Alkohol gefällt und ausgewaschen, wobei die Säure schon ziemlich rein erhalten wurde. Durch Umwandeln in das Kalisalz und nochmaliges Kochen dessen wässriger Lösung mit

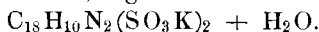
Thierkohle, Ausfällen mit Salzsäure erhält man die Dichinolyndisulfosäure in weissen, feinen Blättchen oder Nadeln, die aber bald gelb werden.

Das Kalisalz, bei 110° getrocknet, ergab folgende Zahlen:



	Berechnet	Gefunden
K	15.85	15.6 pCt.

Eine Krystallwasserbestimmung des Kalisalzes, das über Schwefelsäure längere Zeit gestanden, ergab ein Molekül Wasser:



	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	3.53	3.68 pCt.

Ob die auf diese Weise erhaltene Dichinolyndisulfosäure mit der von Weidel aus dem Dichinolylin schon früher dargestellten identisch ist, haben wir vorläufig nicht entscheiden können, doch haben wir Grund zu der Annahme, dass beide Säuren wirklich identisch sind, soweit die physikalischen Eigenschaften unserer Verbindung mit denen von Weidel beschriebenen übereinstimmen.

Die Säure ist nämlich ebenfalls sehr schwer löslich in Wasser, ganz unlöslich in absolutem Alkohol, und beide Verbindungen besitzen den von Weidel angeführten sehr bitteren Geschmack, auch wird die freie Säure durch Bleizucker gefällt. Das Ammoniumsalz krystallisirt in weissen Nadeln.

Noch sei bemerkt, dass wir beim Auswaschen der freien Säure, welche aus kalten Lösungen als ein gallertartiger, frisch gefällter Thonerde äusserst ähnlicher Niederschlag gefällt wurde, in dem Waschwasser durch starkes Abkühlen noch einen geringen Theil einer offenbar isomeren Sulfosäure erhielten, die etwas leichter löslich ist und die bei wiederholtem Versuch, dieselbe auszuwaschen, wieder verschwand resp. in Lösung ging.

Dieselbe verdankt ihre Entstehung ohne Zweifel einer der obigen isomeren Benzidindisulfosäure, insofern sie beim Sulfoniren des Benzidins entstand und der anderen in geringer Menge noch anhaftete.

Ein Dichinolylin aus Diphenylin.

Eingangs dieser Abhandlung haben wir bereits erwähnt, dass wir auch diese Base der Skraup'schen Reaktion unterziehen wollten, um zu einem isomeren Dichinolylin eventuell zu gelangen. Das hierzu in Verwendung kommende Diphenylin hatten wir als Nebenprodukt bei der Benzidindarstellung in reinem Zustande als Sulfat erhalten und durch Analyse desselben die Identität vorher festgestellt.

Sei es nun, dass die Verhältnisse und Versuchsbedingungen hierbei nicht die richtigen waren, wir erhielten schliesslich nicht das ge-

wünschte Resultat. Es ist uns leider nicht gelungen, die daraus entstehenden Verbindungen in ganz reinem Zustande zu erhalten, da die Reinigung äusserst erschwert und uns zu wenig Material zu Gebote stand, um den Versuch zu wiederholen. Die Base, welche hierbei erhalten wurde, bildete eine sich rasch dunkelfärbende Substanz, die erst bei sehr hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung sich destilliren liess, mit der aber auch in dieser Form nicht viel anzufangen war, da sie eine gelbgefärbte fadenziehende, beim Erkalten spröde Masse darstellte.

Das hieraus dargestellte salzsaure Salz trägt schon eher das Gepräge eines chemischen Individuums und wird aus absolutem Alkohol in warzenförmigen Krusten erhalten, die aber äusserst hygroskopisch sind, indem sie an der Luft sofort Wasser anziehen und bald zerfliessen.

Eine Chlorbestimmung ergab für ein isomeres salzsaures Dichinolylin:

	Berechnet	Gefunden
Cl	21.58	22.67 pCt.

Schliesslich bemerken wir noch, dass wir augenblicklich damit beschäftigt sind, das Dichinolylin, das jetzt leicht zu beschaffen ist, noch eingehender zu studiren und behalten wir uns weitere Mittheilungen hierüber vor.

Wiesbaden, den 20. August 1884.

Chemisches Laboratorium von Dr. C. Schmidt.

Nachtrag.

(Eingegangen am 25. October.)

Um etwaigen Einwüfen zu begegnen, sehen wir uns in Folge der inzwischen von O. W. Fischer in dem Monatshefte der Chemie »und von W. Roser in No. 13« dieser Berichte erschienenen Abhandlungen zu nachstehender Klärung der Sachlage veranlasst.

Vorliegende Arbeit wurde bereits Mitte Februar d. J. nahezu in ihrem gegenwärtigen Umfange ausgeführt, sollte aber vorläufig nicht publicirt werden, da dieselbe in dem Jahresberichte der Anstalt gemeinsam mit verschiedenen anderen Arbeiten wissenschaftlichen Inhalts erscheinen sollte.

Unterdessen zeigte die Redaktion der Wiener Monatshefte in No. 7 derselben das Einlaufen einer Abhandlung von O. W. Fischer »Zur Kenntniss der Dichinolyline« vorläufig an, was uns bestimmte, nunmehr sofort zur Publikation in diesen Berichten zu schreiten, da