

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{10}O_2$
C	63.25	63.15 pCt.
H	9.17	8.77 »

Der Körper verbindet sich sehr leicht mit Phenylhydrazin zu einem schön krystallisirten Derivat. Es scheint, dass hier das bisher vergeblich gesuchte Acetylaceton vorliegt. Die weitere Untersuchung behalte ich mir vor.

593. W. Roser: Ueber das Dichinolylin aus Benzidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 27. November.)

Seit ich in diesen Berichten (XVII, 1817) eine Mittheilung über das aus Benzidin entstehende Dichinolylin machte, hat sich die Literatur über die Basen (C_9H_6N)₂ sehr vermehrt. Während O. Fischer und van Loo¹⁾, J. Zimmermann und A. Müller²⁾ neue Bildungsweisen des β -Dichinolylins kennen lehrten, haben O. W. Fischer³⁾, Ad. Claus und P. Stegelitz⁴⁾ und E. Ostermayer und W. Henrichsen⁵⁾ aus Benzidin resp. Azobenzol die auch von mir dargestellte Base erhalten.

Die genannten Herren stimmen jedoch mit mir nicht überein in der Frage, ob die aus Benzidin erhaltene Base verschieden oder identisch ist mit der von Weidel durch Einwirkung von Natrium auf Chinolin erhaltenen.

Einen Beweis für die Nichtidentität glaubte ich darin sehen zu dürfen, dass Weidel aus seiner Base nur eine Verbindung $C_{18}H_{12}N_2 \cdot CH_3J$ erhielt, während das aus Benzidin erhaltene Dichinolylin (B_4B_4) leicht eine Verbindung mit zwei Molekülen Jodmethyl eingeht. — O. W. Fischer, Claus und Stegelitz, Ostermayer und Henrichsen beobachteten nun, dass das Dichinolylin (B_4B_4) auch eine Verbindung mit einem Jodmethyl $C_{18}H_{12}N_2 \cdot CH_3J$ liefert, und schliessen daraus, da auch sonst die Basen sehr ähnlich, auf eine Identität der beiden Verbindungen.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1899.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1965.

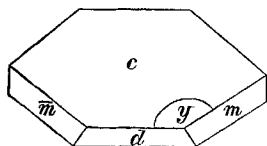
³⁾ Diese Berichte V, 417.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 2380.

⁵⁾ Diese Berichte XVII, 2444.

Dass Weidel's Base eine Verbindung mit zwei Molekülen Jodmethyl giebt, wäre noch nachzuweisen gewesen.

Schon als ich meine letzte Mittheilung machte, hätte ich angeben können, dass die krystallographischen Verhältnisse der aus Benzidin erhaltenen Base nicht mit den auf α -Dichinolylin bezüglichen Angaben Weidel-Brezina's übereinstimmen; ich unterliess jedoch eine solche, weil mir keine exacten Beobachtungen zur Verfügung standen. Im Folgenden stelle ich die Angaben über Winkel und optische Verhältnisse des Dichinolylins (B_4B_4), welche ich Hrn. Dr. R. Brauns verdanke, neben die von Brezina in Bezug auf α -Dichinolylin gemachten Beobachtungen.



Die an beiden Verbindungen beobachteten Krystallformen sind dieselben: c (001); m (110); d (201).

Krystallsystem: Monoklin.

Winkel	Dichinolylin B_4B_4 Brauns	α -Dichinolylin Brezina
001 : 110	71° 30' *	70° 55'
001 : 201	76° 45' *	79° 17'
110 : $\bar{1}10$	81° 32' (ber.)	75° 38'
201 : $\bar{1}10$	52° 0'	58° 12'
$\angle y$	127° 0' *	—
β	65° 14'	70° 2'
	Axenebene, die Symmetrieebene. Auf d im convergenten, polarisirten Licht Austritt einer excentrischen Axe zu erkennen.	Axenebene, die Symmetrieebene. Bisectrix nahe senkrecht c .
Axenverhältnis: $a : b : c$	1.33 : 1 : 1.05	1.37 : 1 : 1.32

Aus dem Vergleich der beiden Beobachtungsreihen ergibt sich ein Beweis für die Verschiedenheit der beiden Dichinolyline.

Ein weiterer Beweis ergibt sich aus dem Verhalten der Basen gegen Jodmethyl. Oben wurde schon gesagt, dass der Nachweis, dass Weidel's Base auch Verbindungen mit zwei Alkylhalogenen eingehe,

noch zu liefern sei, ich versuchte einen solchen, um eventuell auch die entstehenden Produkte näher mit den entsprechenden des Dichinolylin (B_1, B_4) zu vergleichen.

Das α -Dichinolylin stellte ich aus Chinolin nach Weidel's Vorschrift dar; nur habe ich das Natrium nach und nach in das erwärmte Chinolin eingetragen, um zu hohe Temperatursteigerung zu vermeiden, welche zweimal die Operation missglücken liess, obwohl ich den Kolben mit dem Reaktionsgemisch bei Beginn der Reaktion aus dem erhitzten Oelbad herausnahm. Auch unterliess ich eine Destillation des Reaktionsprodukts und zog Krystallisation aus Alkohol vor; die Base liess sich leicht durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung beinahe farblos gewinnen.

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl auf Weidel's α -Dichinolylin ergab sich, dass dieses mit einem grossen Ueberschuss von Jodmethyl oder Jodäthyl mehrere Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt Verbindungen der Formel $C_{18}H_{12}N_2 \cdot CH_3J$ resp. $C_{18}H_{12}N_2 \cdot C_2H_5J$ liefert; Verbindungen mit zwei Molekülen Alkyljodid wurden nicht erhalten.

Für die Analyse wurde der Rohrinhalt nach Verdampfen des überschüssigen Alkyljodids aus heissem Wasser umkrystallisirt und die lufttrockene Verbindung analysirt. Die Jodmethylverbindung krystallisirt in kleinen gelben Krystallen, die Jodäthylverbindung in sehr schönen glänzenden gelben Nadeln, beide sind in Wasser schwer löslich.

0.2803 g Jodmethylverbindung geben 0.1649 AgJ,

Ber. für $C_{18}H_{12}N_2 \cdot CH_3J$	Gefunden
J 31.91	31.79 pCt.

0.3377 g Jodäthylverbindung geben 0.1875 AgJ,

Ber. für $C_{18}H_{12}N_2 \cdot C_2H_5J$	Gefunden
J 30.82	30.00 pCt.

Hiernit dürfte die Frage entschieden sein: es liegen thatsächlich zwei isomere Dichinolyline vor.

Auch Herr Ostermayer wird dem wohl jetzt beistimmen, obwohl er sich ausdrücklich gegen die »Illusion« verwahrte, dass die beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Basen nicht identisch seien. Ob meine Vermuthung, dass im α -Dichinolylin die beiden Chinolinreste durch Affinitäten des Pyridinringes zusammengehalten sind, unberechtigt ist, müssen spätere Untersuchungen entscheiden.