

173. Arthur Messinger Comey: Ueber Aethandichinolylin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 23. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In letzterer Zeit bin ich mit Versuchen beschäftigt, der bekannten Skraup'schen Reaction eine noch ausgedehntere Anwendung zu geben, und möchte ich heute meine bis jetzt erhaltenen Resultate mittheilen.

Die ersten Versuche führte ich mit Paradiamidodibenzyl aus. Diesen Körper bereitete ich aus Dibenzyl durch Ueberführung in *p*-Dinitrodibenzyl und nachherige Reduction des letzteren mittelst Zinn und Salzsäure nach Leffert¹⁾. Was nun die Darstellung des Dibenzyls betrifft, so habe ich es vortheilhafter gefunden, das Verfahren von Fittig und Stelling²⁾ etwas zu verändern. Nach demselben soll man das mit 2—3 Volumen Toluol verdünnte Benzylchlorid mit Natrium zusammen erhitzen. Trotz aller möglichen Vorsicht erhielt ich hierbei nur unbefriedigende Ausbeuten, hatte aber ganz guten Erfolg, als ich 50 g Benzylchlorid mit 12 g grob geschnittenen Natriums ohne Zusatz von Toluol unmittelbar über freier Flamme 3—4 Stunden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben erhitzte und darauf das gebildete Dibenzyl alsbald vom Natrium und zurückbleibenden Zersetzungsproducten abdestillirte. Nach dem Erkalten scheidet sich das Dibenzyl in sehr schönen, grossen, wasserhellen Krystallen aus, die fast ganz rein und für die meisten Zwecke ohne weitere Reinigung zu gebrauchen sind.

Aethandichinolylin.

Um diesen Körper darzustellen, verfuhr ich wie folgt:

3.5 g Paradiamidodibenzyl wurden mit 2.4 g Nitrophenol, 10 g Schwefelsäure und 12 g Glycerin am aufsteigenden Kühler langsam erhitzt. Sobald die Masse gleichmässig dünnflüssig geworden und der Beginn der Reaction bemerkbar wird, muss man die Flamme gleich wegnehmen, da sonst die Reaction so heftig wird, dass viel Nitrophenol verloren gehen kann und eine erheblichere Zersetzung unter starker Acroleinabgabe stattfindet. Bei einiger Vorsicht verläuft der Prozess ganz glatt und unter erneutem Erwärmen, zuletzt ohne Entfernung der Heizquelle wird er in ungefähr einer Stunde beendet.

Nach dem Erkalten der Mischung gesteht der ganze Inhalt des Kolbens zu einer dunkelbraun gefärbten Krystallmasse. Diese wird zunächst mit viel heissem Wasser versetzt und das überschüssige Nitrophenol durch Behandeln mit Wasserdampf entfernt und darauf Natron-

¹⁾ Diese Berichte IX, 15.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 137, 258.

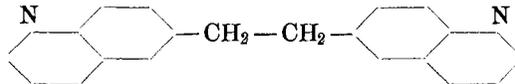
lauge zugesetzt. Es scheidet sich jetzt eine braune, theerartige Masse ab, welche die gesuchte Base enthält und bald fest wird. Diese wurde gepulvert und mit kochendem Benzol oder noch besser Toluol ausgezogen. Nach dem Abdampfen des Toluols wird die Base als eine schwach braun gefärbte Krystallmasse erhalten, die nach der für die Reinigung des Dichinolylins benutzten Methode von Ostermayer und Henrichsen¹⁾ sich sehr bequem reinigen lässt. Zu diesem Zweck wird dieselbe in wenig Wasser und Schwefelsäure gelöst, filtrirt und das Filtrat mit dem ungefähr doppelten Volumen Alkohol versetzt, wodurch fast alles Aethandichinolylin als neutrales schwefelsaures Salz gefällt wird, das sich leicht noch weiter reinigen lässt, indem man es zwei- oder dreimal mit Thierkohle in wässriger, schwach saurer Lösung kocht. Durch Behandeln der jetzt farblosen Lösung mit Natronlauge erhielt man die freie Base als einen krystallinischen Niederschlag, welcher sich nach nochmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Toluol vollkommen rein zeigte.

Die Base krystallisirt in schönen, farblosen, hexagonalen Platten, die bei 124° schmelzen. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer in Aether, Alkohol oder kaltem Benzol resp. Toluol, viel leichter aber in siedendem Benzol resp. Toluol, woraus sie sich sehr schön beim Erkalten abscheidet.

Die Analyse der aus siedendem Toluol umkrystallisirten Base ergab folgende Zahlen:

	Ber. für C ₂₀ H ₁₆ N ₂	Gefunden
C	84.50	84.55 pCt.
H	5.63	5.81 »
N	9.87	9.96 »

Sie ist daher das erwartete Aethandichinolylin und da die beiden Amidogruppen des Diamidodibenzyls in der Parastelle liegen, so muss die neue Base das *p*-Aethandichinolylin der folgenden Constitution sein:



Es hat natürlich eine ganz andere Zusammensetzung als das isomere, von Bulach²⁾ dargestellte, bei 106.5° schmelzende Aethandichinolin.

Ich habe auch die folgenden Salze der neuen Base dargestellt.

Das salzsaure Salz. Das aus der Base und überschüssiger verdünnter Salzsäure dargestellte Salz krystallisirt beim Eindampfen in schönen seidenartigen Nadeln, die in Wasser sehr löslich sind. Es

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2444.

²⁾ Diese Berichte XX, 289.

verliert, an der Luft getrocknet, alles Krystallwasser über Schwefelsäure, doch dauert es sehr lange Zeit, ohne dass merklicher Verlust an Salzsäure eintritt, trotzdem es sich dadurch ein wenig braun färbt.

Ber. für $C_{20}H_{16}N_2, 2HCl, 4H_2O$	Gefunden
H_2O 16.78	16.74 pCt.

Das auf diese Weise getrocknete Salz ergab folgende analytische Belege:

Ber. für $C_{20}H_{16}N_2, \dot{2}HCl$	Gefunden
Cl 19.89	19.82 pCt.

Es ist daher das zweifach saure Salz, das sich sogar aus Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiren lässt und dabei eine grössere Beständigkeit zeigt als das entsprechende Dichinolylnsalz. Die folgende Analyse war mit einem solchen Präparat gemacht, das nur an der Luft getrocknet war.

Ber. für $C_{20}H_{16}N_2, 2HCl, 4H_2O$	Gefunden
Cl 16.55	16.36 pCt.

Das einfach saure Salz habe ich nicht dargestellt.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt in derben Prismen, die sich ziemlich schwer in kaltem, aber viel leichter in heissem Wasser lösen. Es ist fast unlöslich in Alkohol.

Das Platinsalz ist unlöslich in kaltem Wasser und bildet einen mikrokrySTALLINISCHEN Niederschlag, wenn man wässrige Lösungen von salzsaurem Aethandichinolylin und Platinchlorid zusammenbringt.

An der Luft getrocknet hat es die Formel $C_{20}H_{16}N_2 \cdot 2HCl, PtCl_4$.

Berechnet	Gefunden
Pt 28.32	28.36 pCt.

Das Goldsalz ist ebenfalls fast unlöslich in Wasser und bildet einen hellgelben Niederschlag, der sich, an der Luft getrocknet, auch wasserfrei zeigt. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{20}H_{16}N_2 \cdot 2HCl, 2AuCl_3$	Gefunden
Au 40.86	40.37 pCt.

Ich beabsichtige mit der neuen Base weiter zu arbeiten, um die Oxydationsproducte u. s. w. zu studiren und hoffe bald weitere Nachrichten hierüber geben zu können. Ich hoffe auch die Skraup'sche Reaction weiter auszudehnen, und besonders möchte ich über das Verhalten derselben zu aromatischen Triamido- resp. Tetramido-Verbindungen Versuche machen.

Chemical Laboratory Tufts College, Mass., U. S. A.