

120. St. von Niementowski und M. Seifert:
Neue Dichinolyle.

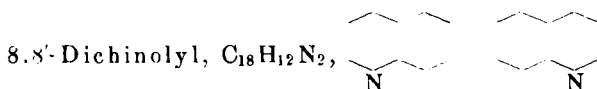
[Mitgetheilt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingegangen am 8. Februar 1905.)

Von den 28 theoretisch möglichen isomeren Dichinolylen¹⁾ sind heutzutage neun bekannt. Fünf Dichinolyle wurden durch Skraup'sche Reaction aus verschiedenen Aminophenylchinolinen dargestellt; zwei entstehen aus Chinolin durch Kochen mit metallischem Natrium, beim Ueberleiten durch glühende Röhren und dergl., die beiden übrigen wurden aus Benzidin und dem isomeren Diphenin ebenfalls nach Skraup's Verfahren gewonnen. Nach diesem letzten Reactionstypus haben auch wir, ausgehend vom dritten Isomeren des Benzidins, dem 2,2'-Diaminodiphenyl, das zehnte Dichinolyl dargestellt.

Das zur Synthese nothwendige Ausgangsmaterial ist leicht zu beschaffen auf dem von Einem von uns angegebenen Wege²⁾ aus diazotirtem *o*-Nitranilin und frisch gefälltem Kupfer, wodurch 2,2'-Dinitrodiphenyl entsteht. Ausgehend vom *m*-Nitro-*p*-toluidin erhält man nach diesem Verfahren ein Ditolylderivat, welches uns zur Synthese eines Dimethyldichinolyls gedient hat.

Die nahen Beziehungen beider Basen zueinander, die gegenseitige Stellung ihrer Stickstoffatome, welche nicht ohne Einfluss auf die Functionen der Körper bleiben kann, haben diese Untersuchung unmittelbar veranlasst. Vorläufig geben wir an dieser Stelle nur die Charakteristik der Dichinolyle und ihrer Salze.



Die ersten orientirenden Versuche zur Darstellung des Dichinolyls wurden angestellt unter Berücksichtigung der Angaben von O. W. Fischer³⁾, W. Roser⁴⁾, E. Ostermayer und W. Henrichsen⁵⁾

¹⁾ In der Brühl'schen Bearbeitung Roscoe-Schorlemmer's: *Organischen Chemie* 5, 566 ist irrthümlich die Zahl der isomeren Dichinolyle zu 31 angegeben. Wenn zwei Chinolinreste durch zwei Kohlenstoffatome, welche beide den Pyridinkernen angehören, aneinander verkettet sind, können nicht 9, sondern nur 6 Isomere entstehen.

²⁾ Stefan von Niementowski, diese Berichte 34, 3325 [1901].

³⁾ Otto W. Fischer, *Monatsh. f. Chem.* 5, 417 [1884]; 6, 546 [1885].

⁴⁾ W. Roser, diese Berichte 17, 1817 [1884].

⁵⁾ E. Ostermayer und W. Henrichsen, diese Berichte 17, 2444 [1884].

u. A. Wir überzeugten uns bald, dass in unserem Falle die Skraup'sche Reaction unter Anwendung von Nitrobenzol als oxydirendes Agens, sehr geringe Ausbeuten an Dichinolyl ergab. Neben dieser Base wurden im schmierigen Reactionsproducte geringe Mengen des Chinolins bemerkt, welches also auf das angewandte Nitrobenzol und dessen Reductionsproducte zurückgeführt werden muss. Nachdem Roser gelegentlich der Synthese des Dichinolyls aus Benzidin analoges nicht beobachtet hat und sogar bemerkt, dass: »der Verbleib des Nitrobenzols ist daher auch hier fraglich« — da auch in der letzten Zeit von manchen Forschern die Functionen des Nitrobenzols in der Skraup'schen Reaction discutirt wurden —, heben wir hier diesen nebensächlichen, uns selbstverständlich erscheinenden Umstand, ausdrücklich hervor.

Gleich nachdem in unseren Versuchen das Auftreten des Chinolins constatirt war, gingen wir zu der Synthese unter Anwendung des 2.2'-Dinitrodiphenyls über, in der Voraussetzung, die Ausbeute an Dichinolyl würde sich dadurch erheblich steigern lassen. Richtig erhielten wir schon beim ersten Versuch ca. 25 pCt. der theoretisch berechneten Menge.

Ein Gemisch aus 15 g Diaminodiphenyl und 11.5 g Dinitrodiphenyl wurde in einem zwei Liter fassenden Kolben mit 56 g Glycerin und 46 g concentrirter Schwefelsäure fünf bis sechs Stunden lang derart erhitzt, dass ein viel zu heftiges Sieden und Schäumen nicht eintreten konnte. Das Reactionsproduct wurde in heisses Wasser gegossen und abfiltrirt. Am Filter bleiben geringe Quantitäten unveränderten Dinitrodiphenyls zurück: aus dem Filtrate wurden mit Natroulauge Ausscheidungen des rohen Dichinolyls gewonnen, welches durch öfteres Umkrystallisiren und längeres Kochenlassen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung rein erhalten wurde.

Ehe wir noch Gelegenheit fanden, das von Ostermayer und Heinrichsen angepriesene Nitrophenyl als oxydirendes Mittel in der Skraup'schen Synthese des Dichinolyls kennen zu lernen, erhielten wir sehr gute Resultate unter Anwendung der Arsensäure. Diese letztere wurde bekanntlich von Chr. A. Kneoppel in die Skraup'sche Synthese eingeführt¹⁾.

Nach mehreren Versuchen zur zweckmässigsten Condensation und Reindarstellung der Verbindung erhielten wir nach folgendem Verfahren die besten Resultate: In einem geräumigen Kolben erhitzt man vorsichtig am Asbestnetz unter Rückfluss 25 g Diaminodiphenyl, 40 g Arsensäure, 80 g Glycerin und 80 g concentrirter Schwefelsäure. Gleich von Anfang an tritt starkes Schäumen ein, im Laufe von ca. $\frac{1}{2}$ Stunde legt sich der Schaum, und der Kolbeninhalt wird nunmehr ca. 4—5 Stunden in ruhigem Sieden erhalten. Nachher giesst

¹⁾ Diese Berichte 29, 703 [1896]. D. R. P. No. 87334. Friedländer's Fortschritte der Theerfarbenfabrication IV, 1134.

man $\frac{1}{2}$ l. heisses Wasser hinzu und filtrirt. Am Filter bleiben schmierige Massen zurück, welchen etwas Dichinolyl entzogen werden kann durch Auflösen in Essigsäure und fractionirtes Ausfällen der Base mit Ammoniak. Aus dem Filtrate erhält man in einigen Fractionen von verschiedenem Reinheitsgrade die Hauptmenge der Base, ebenfalls durch fractionirtes Ausfällen mit Ammoniak. Der Weg der fractionirten Ausfällung des Dichinolyls aus seinen Salzen hat sich als der zweckmässigste zur Reindarstellung der Base erwiesen. Nachher führt das Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aceton am ehesten zum Ziel. Die Ausbeute an reinem Körper erreicht bis 65 pCr. der theoretisch berechneten Menge.

0.2442 g Sbst.: 0.7538 g CO₂. 0.1101 g H₂O. — 0.1916 g Sbst.: 18.6 ccm N (18.5°, 730 mm).

C₁₈H₁₂N₂. Ber. C 84.37, H 4.69, N 10.94.

Gef. » 84.17, » 5.02, » 10.76.

8.8'-Dichinolyl krystallisirt in glänzenden, fast weissen Blättchen und sechseitigen Täfelchen vom Schmp. 205—207°. Praktisch unlöslich in Wasser, Benzin und Aether, löslich in heissem Alkohol, Aceton, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, sehr leicht löslich schon in kaltem Chloroform. Sehr widerstandsfähig gegen Einwirkung chemischer Agentien, nitriert sich z. B. erst beim Erhitzen im Rohr auf 180° mit einem Gemisch concentrirter Schwefel- und Salpeter-Säure. In methylalkoholischer Lösung mit Methyljodid auf 160° im Rohr erhitzt, giebt es kein Jodmethylat, sondern nur theilweise ein jodwasserstoffsaureres Salz, während der Rest der Base unverändert bleibt. Aehnlich ist auch der Verlauf der Einwirkung des Aethylenbromids. In Alkalien unlöslich, in gewöhnlichen Mineralsäuren löslich unter Bildung von Salzen.

Salzsaures Salz. Mattweisse, concentrisch verwachsene Kryställchen; in Wasser leicht löslich.

0.2803 g Sbst. (exsiccator trocken): 0.2384 g AgCl.

C₁₈H₁₂N₂.2HCl. Ber. Cl 21.44. Gef. Cl 21.01.

Bromwasserstoffsaureres Salz. Resultirte unerhofft als Product des siebenstündigen Erhitzens von 3 g Base mit 10 g Aethylenbromid auf 160°. Chokoladebraune, mikroskopische Kryställchen.

0.221 g Sbst. (lufttrocken): 0.2025 g AgBr.

C₁₈H₁₂N₂.2HBr. Ber. Br 38.27. Gef. Br 38.91.

Jodwasserstoffsaureres Salz. Krystallisirt ausgezeichnet aus Wasser in Blättchen und langen Spiessen vom Schmelzpunkt ca. 250°. In Alkohol sehr schwer löslich.

0.2154 g Sbst.: 0.1955 g AgJ.

C₁₈H₁₂N₂.2HJ. Ber. J 49.51. Gef. J 49.20.

Nitrat. Weisse, mikroskopische Tafeln. Im Capillarrohr röthet es sich bei 210—230°, schmilzt unter Aufschäumen. Sehr leicht löslich in Wasser.

0.1964 g Sbst.: 25.8 ccm N (18.5°, 741 mm). — 0.2252 g Sbst.: 29.1 ccm N (17°, 740 mm).

$C_{13}H_{12}N_2 \cdot 2HNO_3$. Ber. N 14.65. Gef. N 14.28, 14.52.

Sulfat. Weisse Kryställchen; in Wasser sehr leicht löslich. Enthält eine Molekel Krystallwasser.

0.1706 g Sbst.: 0.0077 g H_2O . — 0.1641 g Sbst.: 0.1072 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4 + 1 aq$. Ber. H_2O 4.83, H_2SO_4 27.84.
Gef. » 4.55, » 26.99.

Chloraurat. Schwer löslich in siedendem Alkohol; krystallisiert daraus in goldgelben Nadeln, welche bei 285° unter Aufschäumen schmelzen.

0.2361 g Sbst.: 0.0987 g Au.

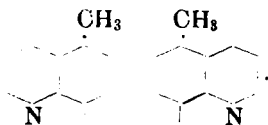
$C_{13}H_{12}N_2 \cdot 2HAuCl_4$. Ber. Au 42.11. Gef. Au 41.80.

Chlorplatinat. Bräunlich gelber Niederschlag; in den meist gebräuchtesten Solventien unlöslich.

0.2267 g Sbst.: 0.0665 g Pt.

$C_{13}H_{12}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 29.27. Gef. Pt 29.34.

5.5'-Dimethyl-8.8'-dichinolyl, $C_{20}H_{16}N_2$,



Bei der Darstellung dieses Körpers wurde ebenfalls Arsensäure verwendet. Je 20 g Diaminodimethyldiphenyl, 27 g Arsensäure, 56 g Glycerin und 52 g concentrirter Schwefelsäure wurden zwei Stunden lang vorsichtig bis zum Sieden erhitzt, d. i. derart, dass die Temperatur des Kolbeninhaltes ca. 240° betrug; während weiterer drei Stunden wurde das Erhitzen so geregelt, dass gegen Ende der Operation die Flüssigkeit zum festen, von den Kolbenwänden sich ablösenden Klumpen erstarrte. Die Base wurde nunmehr dem Reactionproducte durch Auskochen mit Schwefelsäure-haltigem Wasser entzogen und durch fractionirtes Ausfällen mit Ammoniak zur Abscheidung gebracht. Sie wurde aus Alkohol bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt 60 pCt. der theoretisch berechneten Menge.

0.169 g Sbst.: 0.521 g CO_2 , 0.097 g H_2O . — 0.1755 g Sbst.: 19 ccm N (23°, 732 mm).

$C_{20}H_{16}N_2$. Ber. C 84.51, H 5.64, N 9.85.

Gef. » 84.07, » 6.43, » 9.81.

5.5'-Dimethyl-8.8'-dichinolyl bildet gelbliche, baumartig verwachsene Nadeln und Blättchen vom Schmp. 215°. In Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol ist es besonders in der Siedehitze leicht löslich; unlöslich in Wasser und Aether. In der Beständigkeit den chemischen Agentien gegenüber ähnelt es seinem kohlenstoffärmeren Analogon.

Salzsaures Salz. In Wasser sehr leicht lösliche, mikroskopische, weisse Nadeln; schmilzt unter Aufschäumen bei ca. 320°. 0.138 g Subst.: 0.1058 g AgCl.

$C_{20}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 19.10. Gef. Cl 19.85.

Nitrat. Lange, gelbe Spiesse. Zersetzt sich bei 210°. In Wasser löslich.

0.228 g Subst.: 27.4 ccm N (16°, 726 mm).

$C_{20}H_{16}N_2 \cdot 2HNO_3$. Ber. N 13.68. Gef. N 13.38.

Lemberg, Januar 1905. Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

121. E. Pinoff: Studien über die Tollens'sche Phloroglucin-Salzsäure-Reaction auf Pentosen.

(Eingegangen am 7. Februar 1905.)

Diese bekannte und besonders bei Untersuchungen des Harns auf Pentosen viel angewandte Reaction besteht, um es kurz zu wiederholen, darin, dass man die Pentosen enthaltende Flüssigkeit mit Salzsäure und Phloroglucin erwärmt, worauf dieselbe eine kirschrothe Farbe annimmt und, vor den Spalt eines Spectralapparates gebracht, einen starken Absorptionsstreifen zwischen D und E rechts von der Natriumlinie zeigt.

Wünschenswerth schien eine noch genauere Festlegung des Ortes dieser Streifung, und so lag der Versuch nahe, ein photographisches, also objectives Bild des Spectrums mit dem Pentosenstreifen zu erlangen.

Diesen Bemühungen setzten sich viele technische Schwierigkeiten entgegen, über die ich in einer späteren Arbeit eingehende Mittheilungen machen werde. Sie haben mich jedoch zu einer Reihe von Untersuchungen geführt, welche die Spectralerscheinungen bei der Pentosenreaction betreffen, worüber ich hier kurz berichten möchte.

Da die Photographie eines Absorptionsspectrums eine sehr lange Belichtungszeit erfordert, besonders in demjenigen Theile des Spectrums, wo der Pentosenstreifen liegt, weil das gelbe Licht zwar physiologisch am stärksten, chemisch aber fast garnicht wirkt, so musste nach einem Mittel gesucht werden, um die Reaction auf lange Zeit haltbar zu machen.

Dies hat Tollens durch seine Absatzmethode¹⁾ zum Theil erreicht, indem er auf diese Weise eine Lösung erhielt, welche zwar den Pen-

¹⁾ Diese Berichte 29, 1202 [1896].