

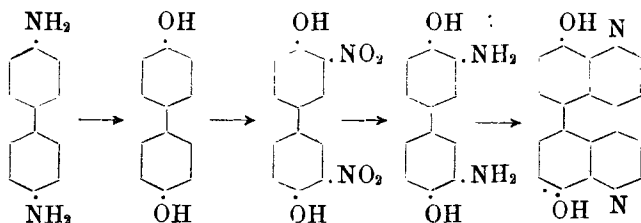
**24. L. T. Bratz und St. von Niementowski: Synthesen des 8.8'-Dioxy-5.5'-dichinolyls und ein Fall der direkten Chlorierung mittels Eisenchlorids.**

[Mitgeteilt der Akademie der Wissenschaften in Kraków in der Sitzung am 1. Oktober 1918].

(Eingegangen am 4. Oktober 1918).

Den Untersuchungen von Dianin<sup>1)</sup> verdanken wir die Kenntnis der Überführung der beiden Naphthole unter der Einwirkung von Eisenchlorid in entsprechende Binaphthole. Es interessierte uns die Frage, ob analoge Reaktionen in der Chinolinreihe und an welchen der vielen isomeren Oxy-chinoline ausführbar sind.

Der Versuch wurde zuerst am leichtest zugänglichen 8-Oxy-chinolin und zwar mit Erfolg ausgeführt; es resultierte ein 8.8'-Dioxy-5.5'-dichinolyll, welches auch bei Anwendung von Eisenoxydsulfat als Oxydationsmittel erhalten wurde. Die Konstitution des Körpers wurde durch seine vom Benzidin ausgehende Synthese, deren drei erste Stufen aus den Arbeiten von R. Hirsch, E. Kunze und H. Schütz<sup>2)</sup> bereits bekannt sind, sichergestellt:



Bei der Einwirkung des Eisenchlorids auf das 8-Oxy-chinolin entstehen neben dem Dioxy-dichinolyll das 5.7-Dichlor-8-oxy-chinolin und geringe Mengen des 5-Chlor-8-oxy-chinolin. Wir haben es hier also, besonders bei der Bildung des Dichlor-oxy-chinolin, welches unter gewissen Bedingungen bis 90% der Reaktionsmasse ausmacht, mit einem bemerkenswerten Fall der direkten chlorierenden Einwirkung des Eisenchlorids zu tun. Wir konnten nirgends in der uns zugänglichen Literatur Beispiele derartiger Reaktionen finden, trotz unmittelbar zur Durchführung solcher Reaktionen

<sup>1)</sup> A. P. Dianin, B. 6, 1252 [1873]; 7, 125, 487 [1874]; 15, 1194 [1882]; *Z.* 1882 [1], 130; V. Merz u. W. Weith, B. 14, 2345 [1881]; Hans Walder, B. 15, 2166 [1882].

<sup>2)</sup> R. Hirsch: B. 22, 335 [1889]. E. Kunze, B. 21, 3331 [1888]. H. Schütz, B. 21, 3530 [1888].

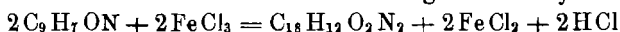
unternommener Versuche<sup>1)</sup>, trotz seit vielen Jahren bekannter und viel studierter, katalytischer und kondensierender Wirkungen des Eisenchlorids<sup>2)</sup>, wobei sich reichlich Gelegenheit bot, das Verhalten des Eisenchlorids gegenüber organischen Körpern zu erforschen.

#### Einwirkung der Eisenoxydsalze auf das 8-Oxy-chinolin.

Aus vielen, unter verschiedenen Verhältnissen ausgeführten Versuchen ergab sich für die Einwirkung des Eisenchlorids, daß in ziemlich konzentrierten, ursprünglich mit Salzsäure angesäuerten, wäßrigen Lösungen die Chlorierung:



zur Hauptreaktion wird; erst in stark verdünnten Lösungen und bei neutraler Reaktion kommt auch die Bildung des Dioxy-dichinolyls:



nahehafter zur Geltung. Unsere diesbezüglichen Erfahrungen können wir an dieser Stelle nur in aller Kürze schildern.

In einem 2 l-Rundkolben werden 10 g Oxy-chinolin in 15 g konzentrierter Salzsäure und 200 g Wasser gelöst, auf einmal mit 80 g Eisenchlorid in 200 g Wasser versetzt und unter Rückfluß 2 Stunden lang gekocht. In der dunkelgrünen Flüssigkeit bildet sich bereits nach einigen Minuten ein schwarzer Niederschlag. Im Verlaufe der zweiten Stunde wird in die Reaktionsmasse eine Lauge aus 21 g Natriumhydroxyd in 420 g Wasser eingetröpfelt. Nach Absitzenlassen, Absaugen und Auswaschen mit kleinen Mengen Wasser folgt das Zersetzen des schwarzen Niederschlages durch Kochen mit konzentrierter Lauge (50 g Natriumhydroxyd in 150 g Wasser), bis der Niederschlag braungelbe Färbung angenommen hat; nun wird mit  $\frac{3}{4}$  l Wasser verdünnt, filtriert und der Niederschlag noch ca. dreimal mit kochender verdünnter Lauge erschöpft. Die vereinigten alkalischen Filtrate werden vorsichtig mit Salzsäure versetzt solange, als noch eine dunkelgrüne Fällung entsteht. Diese wird beseitigt; das Filtrat, mit Essigsäure angesäuert, gibt eine weiße Fällung, die abgesaugt 12 g wiegt.

Dieses Rohprodukt wird mit 1 l Alkohol ausgekocht. Heiß filtriert, läßt es am Filter 0.4 g Dioxy-dichinolyd zurück, und beim Erkalten der Lösung krystallisiert 7.3 g Dichlor-oxy-chinolin. Das durch Abdestillieren des Alkohols auf  $\frac{3}{4}$  des ursprünglichen Volumens eingeeengte Filtrat liefert bis zum folgenden Tage eine gemengte Krystal-

<sup>1)</sup> Alfred G. Page, A. 225, 205 [1884]. Man vergleiche auch R. Kempf in Th. Weyls: Die Methoden der organ. Chemie, Leipzig [1911], 2, 1070.

<sup>2)</sup> Marcell Nencki, Opera omnia. II, 589 und 653; B. 30, 1766 [1897]; 32, 2414 [1892].

lisation beider obiger Körper, die auf Grund ihrer großen Löslichkeitsunterschiede in Alkohol leicht getrennt werden können. Die letzten alkoholischen Mutterlaugen enthalten das Chlor-oxy-chinolin, welches durch vorsichtig geleitete fraktionierte Destillation im Wasserdampfstrom vom schwerer flüchtigen Dichlor-oxy-chinolin geschieden wird. Diese leichtest löslichen Fraktionen krystallisieren aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 123—124°.

0.2487 g Sbst.: 0.2067 g AgCl.

$C_9H_6ONCl$ . Ber. Cl 19.75. Gef. Cl 20.55.

In dieser Verbindung liegt das 5-Chlor-8-oxy-chinolin vor, für welches A. Hebebrand<sup>1)</sup> den Schmelzpunkt zu 129—130°, Ad. Claus und R. Giwartowsky<sup>2)</sup> zu 125° angeben. Diese Annahme wurde durch Darstellung der Chlorhydrate dieser Base, des Oxy-chinolins und des Dichlor-oxy-chinolins und Vergleich ihrer Schmelzpunkte bestätigt. Ersteres schmilzt bei 256—258° (Claus und Giwartowsky fanden 253°) die zweite Verbindung bei 228°, und die dritte bei 215° unter Zersetzung. Solche Aufeinanderfolge der Schmelzpunkte schließt völlig die mögliche Annahme aus, daß in der niedrigst schmelzenden Fraktion der Basen ein Gemisch des Dichlor-oxy- und Oxy-chinolins vorliegt.

Die das Hauptprodukt der Reaktion bildenden, zwischen 160—180° schmelzenden Fraktionen der chlorhaltigen Base wurden der weiteren Reinigung durch Umkrystallisieren aus 50-proz. Essigsäure, Destillieren im Wasserdampfstrom und Krystallisieren aus Alkohol unterzogen. Sie wurden schließlich in Form langer, schneeweißer Nadeln vom Schmelzpunkt 180—181° erhalten.

0.1732 g Sbst. (getr. bei 100°): 0.3190 g  $CO_2$ , 0.0402 g  $H_2O$ . — 0.1450 g Sbst. (getr. bei 125°): 8.8 ccm N (12°, 729 mm). — 0.3199 g Sbst.: 0.4296 g AgCl.

$C_9H_5ONCl_2$  (214). Ber. C 50.49, H 2.34, N 6.55, Cl 33.15.  
Gef. » 50.23, » 2.58, » 6.87, » 33.20.

Die Verbindung ist in Alkohol, Benzol, Toluol und Chloroform ziemlich schwer löslich, etwas leichter mit gelblicher Farbe in Essigsäure; sie krystallisiert aus allen diesen Lösungsmitteln in weißen Nadeln. In Säuren und Alkalien ist sie mit gelber Farbe löslich; ihre salzsaure Lösung gibt mit Eisenchlorid einen schwarzen Niederschlag. Sie wurde durch weitere Chlorierung mittelst freien Chlors in ein Keto-chlorid und dieses durch Einwirkung von Anilin in das sehr charakteristische, in roten, bei 220—222° schmelzenden Nadeln krystallisierende Anilid des Chinolinchinon-anilids übergeführt und auf

<sup>1)</sup> A. Hebebrand, B. 21, 2980 [1888].

<sup>2)</sup> Ad. Claus u. R. Giwartowsky, J. pr. [2], 54, 390 [1896].

Grund aller dieser Eigenschaften als 5.7-Dichlor-8-oxy-chinolin erkannt.

Die in Alkohol praktisch unlöslichen, oberhalb 300° schmelzenden Fraktionen des Rohmaterials wurden durch Umkrystallisieren aus Xylol gereinigt und auf konstanten Schmelzpunkt gebracht. Sie erwiesen sich als Dioxy-dichinolyl, dessen Eigenschaften weiter unten mitgeteilt werden.

0.1969 g Stbst. (getr. bei 125°): 16.65 ccm N (11.5°, 721 mm)

$C_{18}H_{12}O_2N_2$  (288). Ber. N 9.72. Gef. 9.48.

Nach Vereinigung aller Fraktionen zeigte sich, daß aus 10 g Oxy-chinolin, 10.4 g Dichlor-oxy-chinolin, 0.5 g Chlor-oxy-chinolin, 0.8 g Dioxy-dichinolyl neben wenig unveränderten Oxy-chinolin (aus Mutterlaugen nach Ausfällung des Rohproduktes durch Essigsäure) insgesamt erhalten wurden.

Die Ausbeute an Dioxy-dichinolyl verdoppelt sich, wenn die Reaktionsbedingungen wie folgt abgeändert werden:

In einem 3-l-Kolben löst man 5 g Oxy-chinolin in 1½ l heissem Wasser, kühlt unter Schütteln auf ca. 40° ab und versetzt auf einmal mit 35 g Eisenchlorid in 100 g Wasser. Nach 15 Minuten dauerndem Kochen fängt man mit dem Eintröpfeln der Natronlauge (5.4 Natriumhydroxyd in 150 g Wasser) an, was im Laufe einer Stunde beendet wird, kocht noch weiter ca. ¼ Stunde, läßt über Nacht stehen und verarbeitet den ausgeschiedenen schwarzen Niederschlag in ganz analoger Weise wie im Vorausgegangenen beschrieben wurde.

Das Dioxy-dichinolyl, welches durch Oxydation mit Eisenchlorid erhalten wurde, enthielt immer Spuren chlorhaltiger Substanzen; chlorfrei kann es bei Anwendung von Eisenoxydsulfat dargestellt werden; auf 5 g Oxy-chinolin verwendet man 15 g Sulfat, alles übrige ähnlich wie bei den vorhergehenden Experimenten. Die Analyse eines derart dargestellten Präparates ergab folgende Zahlen:

0.1948 g Stbst. (getr. bei 150°): 0.5375 g CO<sub>2</sub>, 0.0791 g H<sub>2</sub>O. — 0.1444 g Stbst. 12.4 ccm N (10°, 725 mm).

$C_{18}H_{12}O_2N_2$  (288) Ber. C 75.00, H 4.17, N 9.72.

Gef. • 75.25, • 4.51, • 9.76.

#### Synthese des Dioxy-dichinolyls aus Benzidin.

Bei der Überführung des Benzidins in das Biphenol folgten wir den Angaben von R. Hirsch. Wegen der geringen Löslichkeit des Biphenols in Wasser (aus 1 l in der Kochhitze gesättigter Lösung krystallisiert nur 1.3 g Biphenol) dürfte sich manchmal Eisessig zum Umkrystallisieren besser eignen: in 260 g Eisessig lösten sich in der Siedehitze 9.5 g und krystallisierten daraus beim Erkalten 7.6 g Biphenol.

Die Differenz in den Schmelzpunktangaben für das 2,2'-Dinitro-biphenol-4,4' seitens Kunze (272°) und Schütz (280°) dürfte wohl zu Gunsten Schütz' zu entscheiden sein. Bereits an einigen Partien der aus Eisessig krystallisierenden Rohprodukte beobachteten wir den Schmelzpunkt bei 278°; andererseits fanden wir allerdings an einem aus Nitro-benzol umkrystallisiertem Präparat 276°. Das Dinitro-biphenol ist in den öfters gebrauchten organischen Solvenzien praktisch unlöslich; sehr schwer löslich in Eisessig, etwas leichter löslich in Nitro-benzol; in Alkalilauge löst es sich mit intensiver roter Farbe.

Irrtümlich ist die Angabe von Kuntze, daß das 2,2'-Diamino-biphenol-4,4' beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, verkohlt; es erweicht bei 300° und schmilzt bei 314—315°. Eine sehr verdünnte wäßrige Lösung des salzsauren Salzes färbt sich mit Eisenchlorid braunrot, in konzentrierteren Lösungen ist die Färbung schwarz.

Zur Darstellung des Dioxy-dichinolyls verreibt man 20 g des Diamino-biphenols mit 30 g Arsensäure, übergießt die Masse im 2-l-Kolben mit 65 g Glycerin und 100 g konzentrierter Schwefelsäure, erhitzt bis zum Beginn der energischen Reaktion und reguliert die Temperatur derart, daß ein in die reagierende Masse eingesenktes Thermometer während weiterer 2½ Stunden 150—180° anzeigt. Der Kolbeninhalt wird nachher mit 1½ l Wasser verdünnt, vom abgeschiedenen schwarzen Niederschlag abfiltriert und dieser mit angesäuertem heißen Wasser ausgewaschen. Die vereinigten dunkelbraunen Filtrate und Waschwässer werden vorsichtig mit Alkalilauge solange versetzt und der sich dabei ausscheidende Niederschlag beseitigt, als er noch dunkel gefärbt ist; erst nachdem das Filtrat hell geworden, wird es mit Alkalilauge bis zu dem Momente übersättigt, in welchem der sich vorübergehend ausscheidende Niederschlag sich wieder gelöst hat. Es wird, falls etwas ungelöst geblieben ist, nochmals filtriert, das Filtrat mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, der ausfallende grau-weiße Niederschlag abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Dieses Rohprodukt wird in möglichst wenig verdünnter Salzsäure aufgelöst, mit dem gleichen Volumen konzentrierter Säure versetzt und erkalten gelassen; das Chlorhydrat wird dadurch zur Krystallisation gebracht. Dieses wird abgesaugt, in Wasser gelöst, mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und nachher mit etwas Essigsäure versetzt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und zur Analyse mehrmals aus Xylol umkrystallisiert. Ausbeute 35% der Theorie.

0.1954 g Sbst. (getr. bei 145°): 0.5409 g CO<sub>2</sub>, 0.0797 g H<sub>2</sub>O. — 0.1955 g Sbst. (getr. bei 125°): 16.1 ccm N (11.3°, 742 mm).

$C_{18}H_{12}O_2N_2$  (288) Ber. C 75.00, H 4.17, N 9.72.  
Gef. » 75.49, » 4.53, » 9.52.

8.8'-Dioxy-5.5'-dichinoly erweicht im Capillarrohr bei  $310^\circ$  und schmilzt zur klaren Flüssigkeit bei  $320-322^\circ$ . In Wasser ist es unlöslich, äußerst schwer löslich in Alkohol und Benzol, etwas leichter löslich in siedendem Xylol und krystallisiert daraus beim Erkalten in hell bräunlich-gelben Kryställchen; in Nitro-benzol leicht löslich. In Essigsäure löslich mit gelber Farbe; es wird aus dieser Lösung auf Zusatz von Wasser nicht ausgefällt, erst bei vorsichtigem Neutralisieren mit Ammoniak. Leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren und alkalischen Laugen; diese Lösungen sind gelb. Die wäßrige Lösung des chlorwasserstoffsäuren Salzes gibt mit Zinnchlorür und Quecksilberchlorid gelbe, mit Kupferchlorid grünlich-braune Niederschläge, mit Eisenchlorid intensiv grüne Färbung und nach dem Aufkochen oder längerem Stehen einen schwarzen Niederschlag. Die salpetersaure Lösung gibt mit Silbernitrat einen gelben, in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag.

Chlorhydrat. Glänzende gelbe Kryställchen, in etwas angesäuertem Wasser ziemlich leicht löslich. Verliert beim Erhitzen Krystallwasser und Chlorwasserstoff und zeigt den Schmelzpunkt der freien Base.

0.2130 g Sbst.: 0.0194 g  $H_2O$  (bei  $110^\circ$ ). — 0.2874 g Sbst.: 0.2029 g Ag Cl.  
 $C_{18}H_{12}O_2N_2 \cdot 2HCl + 2 aq.$  Ber.  $H_2O$  9.07, Cl 17.86.  
Gef. » 9.11, » 17.45.

Diacetyl-8.8'-dioxy-5.5'-dichinoly. Dargestellt nach dem Verfahren von Liebermann und Hörmann.

0.1742 g Sbst. (getr. bei  $120^\circ$ ): 0.4544 g  $CO_2$ , 0.0728 g  $H_2O$ . — 0.1275 g Sbst.: 8.6 ccm N ( $17^\circ$ , 737.5 mm).

$C_{22}H_{16}O_4N_2$  (372). Ber. C 70.97, H 4.30, N 7.53.  
Gef. » 71.14, » 4.64, » 7.59.

In Wasser ist der Körper unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Toluol. Von letzterem sind auf 1 Tl. Substanz ca. 4 Tle. erforderlich; das Acetylderivat krystallisiert daraus in harten, traubenartigen Aggregaten, die bei  $180^\circ$  erweichen und bei  $187^\circ$  schmelzen.

Sämtliche nach allen drei in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren dargestellten Präparate des Dioxy-dichinoly erwiesen sich bei direktem Vergleich in jeder Beziehung identisch.

Die Untersuchung wird im hiesigen Laboratorium nach verschiedenen Richtungen weiter verfolgt.

Lwów, im September 1918.

Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.