

Zur Kenntniss der Dichinoline.

Von **Dr. H. Weidel.**

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1881.)

Anderson¹ hat durch die Einwirkung des Natriums auf das Pyridin neben nicht näher untersuchten Verbindungen einen gut krystallisirten Körper, welcher nach der Formel $C_{10}H_{10}N_2$ zusammengesetzt sein soll, erhalten, den er unter dem Namen Dipyridin beschrieb.

Seit längerer Zeit schon beschäftigte ich mich mit dem Studium einer analogen Reaction des Natriums auf Chinolin und diese Untersuchung war schon nahezu beendet, als ich durch ein Referat in den Berichten der d. d. chem. Gesellschaft 1881, 1110, über eine Arbeit von C. G. Williams aufmerksam gemacht wurde, dass sich der genannte Autor ebenfalls mit diesem Gegenstande beschäftigt.

Ich würde daher hierüber keine Mittheilung gemacht haben, wenn meine Resultate nicht solche wesentliche Abweichungen von den Williams'schen zeigen würden, dass die Annahme nicht ausgeschlossen erscheint, wir hätten verschiedene Substanzen in Händen gehabt.

Bei der Einwirkung des Natriums auf das Chinolin unter den Verhältnissen, wie ich sie einhielt, resultirt als Hauptproduct ein prächtig krystallisirter Körper, der auf folgende Weise gewonnen werden kann.

100 Grm. vollkommen entwässertes Chinolin, welches durch oftmalige Rectification gereinigt war, wurden in einem lose

¹ Annal d. Chem. u. Pharm. 154. 270.

verschlossenen Kolben mit circa 15 Grm. Natrium in einem Olbade erhitzt, bis der in die Flüssigkeit eingesenkte Thermometer 192° zeigt, diese für die Reaction günstigste Temperatur erhält sich durch längere Zeit, wenn auch der Kolben aus dem Öl genommen wird. Nun findet eine lebhafte Einwirkung statt, die sich durch den raschen Farbenwechsel zu erkennen gibt. Die anfänglich gelbbraune Flüssigkeit wird dunkelviolettbraun und geht in eine dickliche Masse über, welche schliesslich zu einem halb festen harzigen Kuchen erstarrt.

Zur Vollendung der Reaction, welche ohne Entwicklung von gasigen Zersetzungsproducten verläuft, ist es nothwendig, durch ungefähr zwei bis drei Stunden das Erhitzen auf 192° fortzusetzen.

Das harzige Product wird nun in Benzol gelöst, um die unangegriffenen Natriumkügelchen, welche in der Masse enthalten sind, zu entfernen. Zur vollständigen Lösung sind bedeutende Mengen des Kohlenwasserstoffes erforderlich, da dieselbe nur ziemlich schwierig und erst in der Siedhitze erfolgt. Hierauf wird das Gelöste vom Natrium abgegossen und mit Wasser so oft ausgeschüttelt, als dieses sich noch braun färbt. Bei dieser Operation scheiden sich häufig (im Falle als die Benzollösung concentrirt ist) gelbgefärbte krystallinische Massen ab, die jedoch nicht für sich behandelt werden, sondern mit der von der wässerigen Flüssigkeit (*a*) getrennten Lösung in eine Retorte gebracht werden, aus welcher nun zunächst im Wasserbade das Benzol abdestillirt wird. Dann erhitzt man über freiem Feuer. Das Thermometer steigt, ohne dass flüchtige Producte übergehen, bis auf 230° , bei welcher Temperatur jene Mengen unverändertes Chinolin abdestilliren, die sich der Einwirkung entzogen haben. Zwischen 250° und 360° geht fast nichts über. Man unterbricht jetzt mit Vortheil die Operation und destillirt den Rest aus einer kleineren Retorte, durch welche ein Wasserstoffstrom geleitet wird, hiebei geht ein dunkelrothgelb gefärbtes Oel über, welches, auf Uhrgläsern aufgefangen, beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Nur die letzt übergehenden Tropfen krystallisiren nicht und werden desswegen gesondert aufgesammelt.

Die Rohkrystallisation (*b*) ist noch von einer dickflüssigen öligen Substanz (*c*) durchtränkt, welche durch Absaugen mittelst

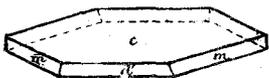
der Pumpe und Waschen mit Alkohol verdrängt wird. Die weitere Reinigung der gelbweiss gefärbten Krystallmasse, welche basische Eigenschaften besitzt, erfolgt durch die Salzsäureverbindung. Hierzu wird dieselbe in mässig concentrirter Salzsäure, in welcher sie beim Erwärmen leicht und mit braungelber Farbe löslich ist, gelöst. Nach dem Abdampfen scheiden sich aus der erkalteten Flüssigkeit goldgelbe, asbestartige, lange feine Nadeln ab, welche sich so rasch vermehren, dass die Flüssigkeit in kurzer Zeit zu einem festen Brei geseht. Die Krystalle werden abgesaugt und hierauf, da eine wässerige oder alkoholische Lösung derselben durch Thierkohle nicht entfärbt wird, oftmals (sieben- bis achtmal) aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Hiedurch entfärbt sich das Salz immer mehr und mehr und scheidet sich schliesslich in kaum gelb gefärbten Nadeln ab, die nun für die Gewinnung der freien Base geeignet sind. Zu diesem Zwecke wird die in Wasser suspendirte Salzsäureverbindung (schon durch Wasser wird dieselbe theilweise zerlegt) mit einem Ueberschuss von verdünntem Ammoniak versetzt. Die krystallinisch ausgeschiedene, fast weisse Base kann, da sie in Wasser unlöslich ist, gut ausgewaschen werden und wird, nachdem sie getrocknet ist, aus Alkohol umkrystallisirt. Sie scheidet sich aus der schwach gefärbten Lösung in Form glänzender fast farbloser Blättchen oder Nadeln ab. Durch zweimaliges Umkrystallisiren und Behandlung mit Kohle wird sie vollkommen rein. Die so gewonnene Substanz stellt ein Haufwerk von farblosen, perlmutterartig glänzenden Krystallblättchen dar, welche dem monoklinen System angehören.

Die Base ist weder in kaltem noch heissem Wasser löslich. Aether, Benzol, Chloroform etc. nehmen sie in der Wärme ziemlich gut auf. Das beste Lösungsmittel für sie ist Alkohol, in welchem sie sich in der Kälte kaum, in der Hitze aber leicht auflöst. Die alkoholische Lösung reagirt neutral und hat einen beissenden Geschmack. Beim Erhitzen für sich schmilzt sie, sublimirt dann, geräth endlich in's Sieden, wobei spurenweise Zersetzung eintritt.

Eine verdünnte alkoholische Lösung der Substanz scheidet die Base beim sehr langsamen Verdunsten in grösseren Blättchen ab, deren krystallographische Bestimmung ich der Freundlichkeit

des Herrn Dr. Brezina verdanke. Er theilte mir folgende Daten mit:

Figur 1.



Krystallsystem: monoklin
Elemente (aproximativ) $a:b:c=1.37:$
 $1:1.32$

$$\eta = 109^{\circ} 58'$$

Formen c (001) d ($\bar{2}01$) m (110)

Winkel:

Flaschen		Rechnung	Messung
$c\ m$	(001). (110)	—	77° 55'
$c\ d$	(001). ($\bar{2}01$)	—	79 17
$m\ m'$	(110). ($\bar{1}10$)	—	75 38
$d\ m'$	($\bar{2}01$). ($\bar{1}10$)	58° 11'	58 12

Spaltbarkeit nicht bemerkbar.

Optische Orientirung: Axenebene die Symmetrieebene, Bisectrix nahe senkrecht c .

Der Schmelzpunkt der reinen aus Alkohol krystallisirten Base liegt bei 175.5° C (uncorr.), die sublimirte Verbindung schmilzt um circa 1° höher, und zwar bei $176-177^{\circ}$ C. Der Siedepunkt liegt über 400° . Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben folgende Daten:

- I. 0.2220 Grm. Substanz gaben 0.6894 Grm. Kohlensäure und 0.0934 Grm. Wasser.
- II. 0.2034 Grm. Substanz gaben 0.6252 Grm. Kohlensäure und 0.0867 Grm. Wasser.
- III. 0.2685 Grm. Substanz gaben 26.0 CC Stickstoff bei 16° C und 747.5 Mm.
- IV. 0.2291 Grm. Substanz gaben 22.5 CC Stickstoff bei 18.9° C und 741.6 Mm.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
C	84.69	83.82	—	—
H	4.67	4.72	—	—
N	—	—	11.10	11.01

Aus diesen Zahlen berechnet sich mit Rücksicht auf die Bestimmung der Dampfdichte die Formel $C_{18}H_{12}N_2$. Ich stelle die gefundenen Werthe mit jenen, welche für die gegebene Formel und welche für den von Williams dargesellten Körper $C_{18}H_{14}N_2$ berechnet sind, zusammen.

	Gef. im Mittel	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2$	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2$
C	84·25	84·37	83·72
H	4·70	4·66	5·42
N	11·05	10·96	10·85

Eine Formel mit C_{18} wird durch die Dampfdichte bestätigt, welche ich, da eine vollständige Vergasung der Substanz bei der Temperatur des siedenden Schwefels nicht eintrat, nach der von Sommaruga angegebenen Methode in partiellen Vacuum ausgeführt habe. Die hiebei gewonnenen Zahlen sind:

Gewicht der mit Luft gefüllten Ballons	B	=	36·3181 Grm.
Temperatur während der Wägung	t	=	11° C
Barometerstand während der Wägung	h	=	739·91 Mm.
Gewicht des mit Dampf gefüllten Ballons	B'	=	36·2063 Grm.
Temperatur während des Zuschmelzens	t'	=	446·81° C.
Barometerstand während des Zuschmelzens	h'	=	86·4 Mm.
Capacität des Ballons	V	=	130 CC.
Volum des eingetretenen Quecksilbers	V'	=	128·1 CC.
	V - V'	=	1·9 CC.
Temperatur während dieser Bestimmung	t''	=	21·1° C.
Druck auf die eingeschlossene Luftbase	h''	=	740·4 Mm.

Mit Hilfe der von Dumas¹ gegebenen vier Gleichungen lässt sich aus diesen Daten die Dampfdichte berechnen zu:

$$D \dots 8 \cdot 73 \quad \text{für } \underline{C_{18}H_{12}N_2} \text{ ber.} \quad 8 \cdot 86$$

Die kleine Differenz, welche zwischen gefundener und berechneter Dampfdichte besteht, ist durch die spurenweise Zersetzung der Substanz, welche bei der Bestimmung stattgefunden hat, zu erklären.

¹ Kekule, Lehrbuch der Chemie I. Bd. p. 43.

Diese neue Base, deren Entstehung aus zwei Chinolinmolekülen unter Austritt von H_2 gedacht werden kann, will ich, um sie von anderen noch möglichen Verbindungen dieser Art zu unterscheiden, als α -Dichinolin bezeichnen. Ich habe eine Anzahl von Salzen der Base dargestellt, welche ebenfalls die gegebene Formel rechtfertigen.

Schwefelsaures α -Dichinolin kann leicht erhalten werden, wenn die reine Base in einem nicht allzu grossen Ueberschusse von verdünnter Schwefelsäure (1:6) aufgelöst wird. Nach einiger Zeit erfüllt sich die Flüssigkeit mit harten Krystallkörnern, welche behufs Entfernung des Säureüberschusses auf einer porösen Thonplatte abgesaugt werden. Das schwefelsaure Salz stellt ein weisses, glanzloses Krystallpulver dar, welches sich beim längeren Liegen am Lichte gelblich färbt, rascher und intensiver erfolgt diese Färbung beim Erhitzen auf $100^{\circ} C$.

Das Salz hat einen pfefferartig beissenden Geschmack. Es wird schon durch Wasser in seine Bestandtheile zerlegt, wesshalb es auch ein Umkrystallisiren nicht verträgt. Die Analyse der bei $120^{\circ} C$ im Wasserstoffstrom getrocknete Verbindung ergab folgende Werthe:

I. 0·3273 Grm. Substanz gaben 0·7275 Grm. Kohlensäure und 0·1126 Grm. Wasser.

II. 0·3111 Grm. Substanz gaben 0·2013 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{18}H_{12}N_2+SH_2O_4$
C....	60·62	—	61·01
H....	3·82	—	3·95
S....	—	8·88	9·03

Das lufttrockene Salz enthält ein Moleküle Krystallwasser wie die Bestimmungen zeigen:

I. 0·3283 Grm. Substanz verloren bei 150, 0·0172 Grm. Wasser

II. 0·6146 „ „ „ „ „ 0·0317 „ „

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{18}H_{12}N_2+SH_2O_4+H_2O$
H_2O	5·24	5·14	4·84

Salzsaures α -Dichinolin krystallisirt, wie schon erwähnt, in feinen, langen, asbestähnlichen, fast farblosen Nadeln, welche erhalten werden, wenn man die Base in mässig concentrirter Salzsäure löst und die Lösung der Krystallisation überlässt. Dieses Salz wird ebenfalls durch Wasser in seine Componenten gespalten. Das lufttrockene Salz zerlegt sich schon theilweise beim Stehen über Schwefelsäure unter dem Recipienten der Luftpumpe, rasch und vollkommen aber erfolgt die Zersetzung in ein basisches Salz und in freie Salzsäure bei 100°.

Die Analyse des bei 100° zur Gewichtsconstanz getrockneten Körpers (hiebei werden die Krystalle matt) ergab Werthe, welche für die Verbindung der Base mit 1 Mol. Salzsäure stimmen.

I. 0·2452 Grm. Substanz gaben 0·6597 Grm. Kohlensäure und 0·0983 Grm. Wasser.

II. 0·3715 Grm. Substanz gaben 0·1853 Grm. Chlorsilber.

III. 0·2678 „ „ „ 22·9 CC. Stickstoff bei 19° C. und 754·2 Mm.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_{18}H_{12}N_2 + HCl$
C	73·37	—	—	73·84
H	4·45	—	—	4·44
Cl	—	12·34	—	12·13
N	—	—	9·75	9·57

Die Chlorbestimmung der lufttrockenen Substanz ergab: 0·2475 Grm. Substanz gaben 0·1806 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

Cl 18·04.

Ferner gaben 0·5117 Grm. Substanz beim Trocknen auf 100° C. 0·1402 Grm. Gesamtverlust, d. i. 27·39%, im Trockenrückstand sind nach der oben angeführten Chlorbestimmung (II) 0·0458 Grm. Chlor, d. i. auf die lufttrockene Substanz gerechnet 8·95%, mithin verflüchtigen sich 9·09% Chlor als 9·34% Salzsäure und es entfallen daher auf Wasser 18·05%. Demgemäss muss das lufttrockene Salz nach der Formel $C_{18}H_{12}N_2 + 2HCl + 4H_2O$ zusammengesetzt sein.

Gefunden	$C_{18}H_{12}N_2 + 2HCl + 4H_2O$
H_2O	18·05
Cl	18·04
	17·95
	17·71

Salzsaure Platindoppelverbindung. Wird zu einer heissen Lösung von Dichinolin in Salzsäure Platinchlorid hinzugebracht, so fällt fast augenblicklich die Platindoppelverbindung in Form eines lichteröthlichgelben krystallinischen Niederschlages heraus, der aus mikroskopischen Nadeln besteht. Die Verbindung ist sowohl in kaltem als heissem Wasser, als auch in Salzsäure nahezu unlöslich.

Die Analyse der bei 195° C. getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

- I. 0·5091 Grm. Substanz gaben 0·5992 Grm. Kohlensäure
und 0·1104 Grm. Wasser.
II. 0·4573 Grm. Substanz gaben 0·1340 Grm. Platin.
III. 0·3460 „ „ „ 0·4505 „ Chlorsilber.
IV. 0·6708 „ „ „ 25·3 CC. Stickstoff bei 17·8° C.
und 750·1 Mm.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	$C_{18}H_{12}N_2 + 2HCl$ + $PtCl_4$
C...	32·10	—	—	—	32·31
H...	2·40	—	—	—	2·09
Pt ..	—	29·30	—	—	29·53
Cl..	—	—	32·21	—	31·86
N..	—	—	—	4·30	4·19

Die Trockenversuche weisen darauf hin, dass die lufttrockene Substanz 1 Molekul Krystallwasser enthält.

- I. 0·4687 Grm. Substanz verloren bei 105°, 0·0114 Grm. Wasser.
II. 0·3533 Grm. Substanz verloren bei 105° 0·0073 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{18}H_{12}N_2 + 2HCl$ + $PtCl_4 + H_2O$
H ₂ O...	2·43	2·06	2·62

Das Golddoppelsalz ist, wie die vorige Verbindung, sehr schwierig, aber doch etwas leichter in Wasser löslich und scheidet sich in kleinen Nadeln ab, wenn die siedend heisse Lösung der

Salzsäureverbindung des Dichinolins mit Goldehlorid versetzt wird und erkaltet. Das Doppelsalz besitzt eine lichtgelbe Farbe.

Die Analyse der bei 105° C getrockneten Verbindung gab:

- I. 0·3888 Grm. Substanz gaben 0·1276 Grm. Gold.
 II. 0·3162 „ „ „ 0·3069 „ Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{18}H_{12}N_2 + HCl$ + $AuCl_3$
Au	32·82	—	33·05
Cl	—	24·01	23·82

Die an der Luft getrocknete Verbindung enthält 2 Mol. Krystallwasser, wie aus einer Bestimmung hervorgeht.

0·4130 Grm. Substanz verloren bei 105°C., 0·0242 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$C_{18}H_{12}N_2 + HCl$ + $AuCl_3 + 2H_2O$
H_2O	5·86
	5·70

Einwirkung von Jodmethyl.

Das α -Dichinolin verbindet sich auch mit Jodmethyl und zwar vermag es ein Molekül desselben zu addiren.

Die Jodmethylverbindung kann gewonnen werden, indem man zur alkoholischen Lösung der Base Jodmethyl bringt und das Gemisch einige Zeit sich selbst überlässt. Nach zwei oder drei Tagen ist die Flüssigkeit mit glänzenden Kryställchen erfüllt, die von etwas freiem Jod bräunlich gefärbt sind. Rascher wird die Verbindung erhalten, wenn man Dichinolin mit einem Ueberschuss von Jodmethyl im geschlossenen Rohre durch ein bis zwei Stunden auf 100° erhitzt. Nach beendeter Einwirkung sind in der Röhre statt der farblosen Blättchen von Dichinolin, lichtgelbe kleine, nadelförmige Krystalle ausgeschieden. Diese werden nach dem Verdampfen des Jodids aus siedendem Wasser, in welchem sie sehr schwer löslich sind, umkrystallisirt. Beim Erkalten fällt die Verbindung in kleinen anscheinend rhombischen Krystallen heraus, die einen starken Glanz besitzen. Der kleine

in der Mutterlauge gelöst bleibende Antheil kann durch Abdampfen des Wassers gewonnen werden. Die Verbindung ist auch in heissem Alkohol löslich, ebenso vermag Aether, Chloroform und Eisessig geringe Mengen derselben aufzunehmen.

Das Jodmethyldichinolin kann ziemlich hoch erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden, erst bei ungefähr 200° C. bräunt es sich und schmilzt unter Zersetzung zwischen 280—286° C.

Die Analyse der im Wasserbade getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

- I. 0·3709 Grm. Substanz gaben 0·7823 Grm. Kohlensäure und 0·1289 Grm. Wasser.
 II. 0·3111 Grm. Substanz gaben 0·1841 Grm. Jodsilber
 III. 0·4156 " " " 26·6 CC. Stickstoff bei 753 Mm. und 21·6° C.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_{18}H_{12}N_2CH_3J$
C. .	57·52	—	—	57·28
H. .	3·86	—	—	3·77
J . .	—	31·98	—	31·91
N . .	—	—	7·20	7·08

Oxydation des α -Dichinolins.

Ich habe versucht, durch die Oxydation des Dichinolins zu einer Säure zu gelangen, um aus der Natur derselben schliessen zu können, in welcher Weise die Verkettung der beiden Chinolinmoleküle stattgefunden hat, ob nämlich die Bindung im Benzol- oder Pyridinkern erfolgt ist, da eine Stickstoffbindung in Folge der Zusammensetzung ausgeschlossen erscheint. Zu diesem Zwecke habe ich eine grosse Reihe von Versuchen angestellt, die Base sowohl mit Chromsäure, mit übermangansaurem Kali, als auch mit Salpetersäure behandelt und die Mengenverhältnisse so abgeändert, dass eine Chinolinmonocarbonsäure, Pyridintricarbonsäure, Pyridindicarbonsäure oder eine Dipyridindicarbonsäure hätte entstehen können, allein alle diese Versuche blieben resultatlos. Das Dichinolin wird von den Oxydationsmitteln nur sehr schwierig angegriffen und lieferte niemals eine der erwarteten Säuren,

sondern unter allen Umständen bald mehr bald weniger eines krystallinischen äusserst leicht veränderlichen Körpers, der einen süssigen Geschmack und einen eigenthümlichen, an Leim erinnernden Geruch besitzt und bis jetzt wenigstens nicht in eine reinere Form gebracht werden konnte.

Dass die Oxydationsversuche nicht das erhoffte Resultat ergaben, mag wohl darin seinen Grund haben, dass ich bisher noch nicht das passende Oxydationsgemisch gefunden und die entsprechenden Bedingungen ermittelt habe.

In jüngster Zeit haben F. R. Japp und C. C. Graham¹ unter dem Namen Dichinolylin einen nach der Formel $C_{18}H_{12}N_2$ zusammengesetzten Körper beschrieben, welchen sie bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Chinolin erhalten haben.

Mit dieser Substanz ist das α -Dichinolin gewiss nicht identisch, denn erstere schmilzt bei 191° , letzteres aber bei 175.5° C.

Ich habe auch auf das Chinolin, welches aus Chinchoninsäure ($C_{10}H_7NO_2$) entsteht, Natrium einwirken lassen und dabei, wie zu erwarten war, ein Dichinolin gewonnen, welches in allen Eigenschaften mit dem aus synthetischem Chinolin dargestellten α -Dichinolin identisch war.

Beider Darstellung des Chinolins aus Chinchoninsäure, welche wie es Koenigs² angibt, durch Destillation mit Kalk ausgeführt wurde, erhielt ich, wie er, geringe Mengen einer krystallisirten Base. Koenigs hatte von dieser Substanz äusserst geringe, für eine Untersuchung unzureichende Quantitäten. Er sprach die Vermuthung aus, die Substanz könne vielleicht Carbazol sein.

Da ich grössere Mengen Cinchoninsäure (150 Grm.) mit Kalk destillirt habe, so erhielt ich ungefähr $1\frac{1}{2}$ Grm. der fraglichen Verbindung, welche, wie Koenigs angibt, den Schmelzpunkt 191°

¹ Berl. Ber. 1881. 1287.

² " " 1879. 273.

besass. Nachdem die Base durch wiederholtes Umkrystallisiren des salzsauren Salzes und Zersetzen desselben mit Ammoniak gereinigt war, habe ich bei der Analyse Zahlen erhalten, welche auch auf die Formel $C_{18}H_{12}N_2$ stimmen und es ist daher dieser Körper als ein Dichinolin zu betrachten.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

- I. 0·3034 Grm. Substanz gaben 0·9378 Grm. Kohlensäure und 0·1346 Grm. Wasser.
 II. 0·3509 Grm. Substanz 35·7 CC. Stickstoff bei 739·7 Mm. und 22° C.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{18}H_{12}N_2$
C . . .	84·30	—	84·37
H . . .	4·92	—	4·66
N . . .	—	11·21	10·96

Der Schmelzpunkt des gereinigten Körpers lag bei 192·5° C (uncorr.) und es ist demnach im höchsten Grade wahrscheinlich, dass er mit dem Dichinolylin von Japp und Graham identisch ist.

Diese Verbindung, deren Name wohl, wie ich glaube, zweckmässiger in β -Dichinolin umgewandelt werden dürfte, ist vom α -Dichinolin durch mehrere Eigenschaften unterschieden. Das α -Dichinolin löst sich leichter in Alkohol als das β -Dichinolin. Der Schmelzpunkt des ersteren liegt bei 175·5, während der des letzteren bei 192·5 liegt.

Endlich ist die Krystallform der beiden Körper nicht identisch. Ich habe durch sehr langsames Verdunsten einer Lösung von vollkommen farblosem β -Dichinolin in viel Alkohol kleine, breite, monokline Nadeln erhalten, welche Herr Prof. v. Lang gütigst auf die krystallographischen Eigenschaften untersucht hat. Die Resultate, welche er erhalten hat, sind:

Das Krystallsystem scheint monosymmetrisch zu sein.

Beobachtet wurden die Flächen 001, $\bar{1}01$, 100, 010

mit den approximativen Winkeln

$$001 \cdot \bar{1}01 = 23^\circ$$

$$\bar{1}01 \cdot \bar{1}00 = 84^\circ 30'$$

Die Ausbeute an β -Dichinolin bei der Destillation der Cinchoninsäure mit Kalk ist ausserordentlich schlecht und steht in gar keinem Verhältniss zu der verwendeten Säure. Es scheint aber, dass sich mehr von diesem Körper bildet, wenn man das Gemisch von Cinchoninsäure mit Kalk recht rasch und bei möglichst hoher Temperatur destillirt.

Das α -Dichinolin kann als Ausgangsproduct für die Darstellung einer Reihe von Derivaten benützt werden, da es mit Leichtigkeit bei der

Einwirkung von Schwefelsäure

eine Disulfosäure liefert. Zur Gewinnung dieser Säure habe ich je 10 Grm. der Base mit circa 45 Grm. eines Gemisches von Vitriolöl und Schwefelsäureanhydrid (3:1) im geschlossenen Rohre auf 170° C. erhitzt. Die Reaction ist nach ungefähr 3—4 Stunden beendet. (Die Bildung der Sulfosäure erfolgt auch schon theilweise wenigstens bei viel niedrigeren Temperaturen.)

Nach dieser Zeit ist der Röhreninhalt in eine syrupartige braungelbe Flüssigkeit umgewandelt und es lässt sich die Säure in Folge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser leicht abscheiden.

Wird der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, so erfolgt nach kurzer Zeit die Abscheidung der Säure in mikroskopischen Nadeln, welche häufig die Lösung gallertig erstarren machen. Diese Ausscheidung trennt man durch Absaugen mit der Pumpe und Auspressen von der stark sauren Flüssigkeit und krystallisirt sie aus Wasser oder besser aus verdünntem Alkohol um.

Die Sulfosäure selbst ist schwierig in ganz reinem Zustande zu erhalten. Ich habe daher auf die Analyse derselben verzichtet und lieber das leicht rein darstellbare Kalisalz untersucht, welches man durch genaues Absättigen einer siedenden wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kali erhält. Beim Abkühlen scheidet sich das Salz in undeutlich krystallinischen Massen ab, die, wie die Säure selbst, die Lösung erstarren machen. Im gut krystallisirten Zustande erhält man aber dasselbe wenn man den trockenen Salzrückstand mehrmals aus 50procent. Weingeist

umkrystallisirt (die Lösung kann wenn nöthig auch entfärbt werden). Man erhält das Kalisalz in Form kleiner, farbloser, anscheinend prismatischer Nadeln, welche in der Flüssigkeit einen seidenartigen Glanz besitzen. Das Salz ist in heissem Wasser oder verdünntem Alkohol leicht, schwer aber in absolutem Alkohol löslich. Es besitzt wie auch die freie Säure, einen intensiv bitteren Geschmack.

Beim Liegen am Lichte wird es hell gelb gefärbt. Das Kalisalz krystallisirt mit Wasser, welches bei 150° vollständig entweicht.

Die Analyse der im Wasserstoffstrome getrockneten Substanz ergab:

- I. 0·3471 Grm. Substanz gaben 0·5522 Grm. Kohlensäure und 0·0703 Grm. Wasser.
 II. 0·3802 Grm. Substanz gaben 0·3577 Grm. schwefelsauren Baryt.
 III. 0·3530 Grm. Substanz gaben 0·1236 Grm. schwefelsaures Kali.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_{18}H_{10}(SKO_3)_2N_2$
C . . .	43·39	—	—	43·88
H . . .	2·25	—	—	2·03
S . . .	—	12·92	—	13·00
K . . .	—	—	15·71	15·88

Die Wasserbestimmungen zeigen, dass die lufttrockene Substanz 5 Moleküle Wasser enthält.

- I. 0·4950 Grm. Substanz verloren bei 150°, 0·0695 Grm. Wasser.
 II. 0·4491 Grm. Substanz verloren bei 150°, 0·0661 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{18}H_{10}(SKO_3)_2N_2$ +5H ₂ O
H ₂ O . . .	14·04	14·72	15·45

Das Natrium- und Ammonsalz sind dem äusseren Ansehen nach dem Kalisalz ziemlich ähnlich und können wie dieses dargestellt werden. Das Natriumsalz enthält auch zwei Metallatome an Stelle von zwei Wasserstoffen. Die wässrige Lösung der Säure oder des Kalisalzes wird sowohl durch Bleizucker als durch Bleiessig weiss gefällt. Schmilzt man das Kalisalz in einer Silberschale mit der fünffachen Menge Ätzkali, so findet Austausch von SHO_3 durch OH statt. Die Reaction verläuft bei ziemlich niedriger Temperatur (erfolgt auch bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Salz bei 190°). Während des Schmelzens färbt sich die Masse gelb und man unterbricht die Reaction erst dann, wenn eine herausgenommene Probe beim Ansäuern reichlich schwefelige Säure entwickelt. Beim genauen Neutralisiren der in Wasser gelösten Schmelze fällt das Reactionsproduct in schmutziggelben Flocken heraus, die sehr schwierig zu reinigen sind, da die Substanz sich an der Luft verändert, dunkel wird, aus Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther etc. schlecht krystallisirt und auch den Salzen diese Eigenschaft zukommt. Der Körper ist zwar flüchtig, lässt sich aber nicht ohne Zersetzung zu erleiden destilliren. Aus diesen Gründen zeigen die bei der Analyse erhaltenen Zahlen den gewünschten Grad von Übereinstimmung nicht, jedoch geht aus denselben hervor, dass das Product nach der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{10}(\text{OH})_2$ zusammengesetzt ist.

Die Darstellung des α -Dichinolins aus Chinolin liefert befriedigende Ausbeuten; man erhält aus je 100 Grm. circa 34—38 Grm. reines Dichinolin, ferner werden 20—30 Grm. Chinolin zurückgewonnen.

Das α -Dichinolin scheint das einzige gut charakterisirte Product der Einwirkung des Natriums auf das Chinolin zu sein, denn weder aus der wässrigen Flüssigkeit (*a*), noch aus dem öligen Producte (*c*) konnten reine Verbindungen isolirt werden.

Wird die stark alkalische Flüssigkeit (*a*) mit einer Säure neutralisirt, so fallen beim Eindampfen anfänglich rothe bald braun werdende amorphe Flocken heraus, welche lebhaft an Pyrrolroth erinnern.

Ebenso wenig ist aus der öligen Flüssigkeit, wenn man von einer geringen Menge α -Dichinolin absieht, etwas Krystallinisches zu erhalten. Auch oftmaliges Destilliren (wobei immer Zersetzung eintritt) liefert nicht constant siedende Producte. Wird das Öl mit verdünnter Salzsäure behandelt, so wird es roth gefärbt und beim Erwärmen total verharzt. Ich habe daher eine nähere Untersuchung dieser Producte unterlassen.

Da bei der Bildung des Dichinolins kein Wasserstoff entweicht, so kann man wie es scheint annehmen, dass der deplacirte Wasserstoff zur Hydrirung eines anderen Chinolinmoleküls verwendet wird, aus welchen Hydroproducten dann möglicherweise diese empfindlichen, leicht verharzenden Körper hervorgehen.
