

Zur Kenntniss der Dichinolylye.

Von **Otto W. Fischer.**

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie X.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1884.)

Ähnlich wie zwei Moleküle Benzol unter Austritt von zwei H-Atomen zu einem Molekül Diphenyl sich vereinigen, entstehen durch Vereinigung zweier Chinolinmoleküle unter Austritt von zwei H Verbindungen von der Formel $C_{18}H_{12}N_2$, von welchen Dichinolylen bis heute zwei bekannt sind. Eines derselben hat Weidel¹ durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Chinolin erhalten (α -Dichinolylyl, Schmelzpunkt $175\cdot5^\circ$); das zweite haben Japp und Graham² aus Benzoylchlorid und Chinolin dargestellt (β -Dichinolylyl, Schmelzpunkt 191°), welches letzteres Weidel³ auch in geringer Menge unter den Destillationsproducten der Cinchoninsäure mit Kalk aufgefunden hat. Endlich haben noch Williams⁴ und nach ihm Claus⁵ durch Erhitzen von salzsaurem Chinolin allein oder unter Zusatz von Anilin oder Chinolin auf 180 — 200° eine krystallisirte Base vom Schmelzpunkte 114° erhalten, die aber nur amorphe Salze bildet und die sie als Dichinolin $C_{18}H_{14}N_2$ ansprechen, also als wirkliches Condensationsproduct des Chinolins.

Wie bei den genannten Körpern die Chinolinreste verbunden sind, ist bisher nicht bekannt, da die einzigen hierüber angestellten Versuche von Weidel, durch Oxydation des α -Dichinolylyls zu einer Säure zu gelangen, die aller Wahrscheinlichkeit nach Rückschlüsse gestattet hätte, ohne Resultat blieben.

¹ Monatshefte II. 491.

² Berl. Berichte 1881. 1287.

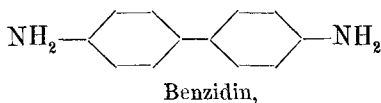
³ Monatshefte II. 501; siehe auch König's, Berl. Ber. 1879. 99.

⁴ Berl. Berichte 1881, 1110.

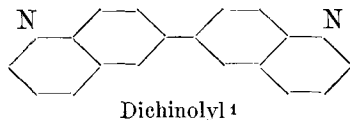
⁵ Berl. Berichte 1881, 1940.

Durch Anwendung der Skraup'schen Glycerin-Chinolin-reaction auf die beiden isomeren Diamidodiphenyle konnten nun möglicherweise auf synthetischem Wege Dichinolylyle gewonnen werden, deren Verkettung bekannt ist.

Die ersten Versuche gelangten mit dem Benzidin zur Ausführung, welches die beiden NH_2 -Gruppen in der Parastellung besitzt,



von welchem also ein Dichinolylyl folgender Constitution zu erwarten war:



14 Grm. Benzidin, 9·6 Grm. Nitrobenzol, 48 Grm. Glycerin und 40 Grm. englische Schwefelsäure wurden in einem Kolben vor dem Rückflusskühler auf dem Sandbade $2\frac{1}{2}$ Stunden lang erhitzt. Die anfangs durch gebildetes Benzidinsulfat breiige Masse kam nach vollständiger Verflüssigung in gelindes Sieden, wurde dann bald braun und dickflüssig. Schon nach zwei Stunden war kein Nitrobenzol mehr nachweisbar. Chinolin ist bei der Reaction höchstens in Spuren gebildet worden, da aus der mit Wasser verdünnten und alkalisch gemachten Flüssigkeit durch Wasserdampf nur einige milchige Tropfen übergingen, deren Geruch mit dem des Chinolins übrigens nicht ganz übereinfiel.

Das im Destillationskolben zurückgebliebene schwarze Harz wurde nun erkalten gelassen, mit Wasser gut gewaschen und dann wiederholt mit Benzol ausgekocht. Die ersten Benzolauszüge sind intensiv gelb gefärbt; nach zwei- bis dreimaliger Wieder-

¹ Die Bezeichnung „Dichinolylyl“ für diese Base und deren Isomere ist wohl die natürlichste, dem Namen Dichinolin zum mindestens desshalb schon vorzuziehen, um Verwechslungen mit den von Williams und Claus dargestellten Basen, welche die genannten Chemiker als wirkliche „Dichinoline“ ($\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$)₂ ansehen, zu vermeiden.

holung geht fast nichts mehr in Lösung. Eine ziemliche Menge eines spröden Harzes, das fast wie Aldehydharz aussieht und das beim Erhitzen nicht die Spur Chinolingeruch gibt, bleibt zurück. Die vereinigten Benzollösungen wurden durch Schütteln mit geglühter Pottasche getrocknet und bis auf einen geringen Rest abdestillirt. Aus dem Rückstande schieden sich nun beim Erkalten reichlich gelbe Krystalle aus, die durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, auf Thonplatten gestrichen und schliesslich im Wasserbade vollständig getrocknet wurden.

Die so erhaltene noch unreine Base wird nun zur weiteren Reinigung in sehr verdünnter Salzsäure gelöst, mit Kalilauge gefällt und mit Äther ausgeschüttelt, am besten so, dass zu der schon mit Äther überschichteten Lösung Alkali gesetzt wird, weil so die Hauptmenge der Base gleich in Lösung gebracht wird. Die färbenden Verunreinigungen gehen dabei nicht in Äther über.

Nach dem Abdestilliren der Hauptmenge des Äthers hinterbleibt die Base in fast farblosen Blättchen, die rasch abgesaugt, mit Äther gut nachgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden. Ist nicht alle Mutterlauge verdrängt, so wird die Base beim Trocknen leicht harzig.

Aus 14 Gramm Benzidin wurden so etwa 8 Gramm reiner Base erhalten, die beschriebene Methode ist daher zur Darstellung des Körpers gut geeignet.

Die einmal aus Alkohol umkrystallisirte Base stellt farblose Blättchen mit lebhaftem Perlmutterglanz dar, die bei 175 – 176° schmelzen, sowohl in heissem als kaltem Wasser unlöslich sind, aber ziemlich leicht von heissem Alkohol und Benzol, schwieriger von Äther aufgenommen werden. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt sublimirt sie anfangs in Blättchen (Schmelzpunkt 177°) und destillirt dann über der Thermometergrenze, aber nicht ohne theilweise Zersetzung zu erleiden.

Die Analyse der reinen Verbindung ergab folgende Werthe:

0·2500 Grm. gaben 0·7740 Grm. CO₂ und 0·1098 Grm. H₂O.

Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2$	
C 84·37%	84·46%
H 4·69%	4·88%

Das Dichinolyll bildet mit Säuren und Jodmethyl zwei Reihen von gut krystallisirenden Verbindungen.

Neutrales Chlorhydrat. Aus einer Lösung der Base in mässig concentrirter Salzsäure krystallisirt nach einiger Zeit das Chlorhydrat in langen, seideglänzenden Nadeln.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab Werthe, die auf die Formel $(C_{18}H_{12}N_2)2HCl + 4H_2O$ stimmen.

0·3105 Grm. gaben 0·2196 Grm. AgCl.

Berechnet für	Gefunden
$(C_{18}H_{12}N_2)2HCl + 4H_2O$	
Cl. 17·70%	17·49%

Wird eine alkoholische Lösung der Base sehr vorsichtig mit Salzsäure versetzt, so fallen kugelig zusammengeballte Nadeln aus, die das basische Salz $(C_{18}H_{12}N_2)HCl$ sind.

Das saure Sulfat krystallisirt aus einer Lösung der Base in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure in büschelförmig angeordneten langen Nadeln, die sich schon mit Wasser in ihre Componenten zerlegen. An der Luft wird es allmählig gebräunt.

0·2986 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0·3090 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$(C_{18}H_{12}N_2)2H_2SO_4$	
H_2SO_4 43·36%	43·52%

Neutrales Sulfat. Es fällt als weisser krystallinischer Niederschlag aus, wenn eine Lösung der Base in Alkohol mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt wird. Mit Wasser zersetzt es sich und bräunt sich beim Liegen an der Luft, noch stärker beim Trocknen.

0·3423 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0·1948 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$(C_{18}H_{12}N_2)H_2SO_4 + 3H_2O$	
H_2SO_4 24·01%	23·93%

Die drei Moleküle Krystallwasser werden erst vollständig bei 150° abgegeben.

0·2508 Grm. lufttrockene Substanz verloren 0·0333 Grm.

Berechnet für	Gefunden
$(C_{18}H_{12}N_2)H_2SO_4 + 3H_2O$	
$H_2O \dots\dots 13\cdot23\%$	$13\cdot27\%$

0·2175 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0·1431 Grm. BaSO₄.

Berechnet für	Gefunden
$(C_{18}H_{12}N_2)H_2SO_4$	
$H_2SO_4 \dots\dots 27\cdot68\%$	$27\cdot76\%$

Platindoppelverbindung. Auf Zusatz von Platinchlorid zur heissen, verdünnt salzsauren Lösung der Base fällt augenblicklich ein matt orangegelber, fein krystallinischer Niederschlag aus, der in kaltem und heissen Wasser und in Salzsäure nahezu unlöslich ist.

0·2993 Grm. bei 105° getrocknet verloren 0·0036 Grm. H₂O = 1·20 Proc.

0·2957 Grm. bei 105° getrocknet gaben 0·0867 Grm. Pt.

Berechnet für	Gefunden
$(C_{18}H_{12}N_2)H_2Cl_6 Pt$	
$Pt \dots\dots 29\cdot31\%$	$29\cdot32\%$

Chromat. Wird zu einer heissen Lösung der Base in möglichst wenig verdünnter Salzsäure Kaliumbichromat gebracht, so fällt augenblicklich das Chromat in feinen, glänzenden Nadeln von röthlichgelber Farbe aus, die in heissem Wasser nahezu unlöslich sind, aus kochender verdünnter Salzsäure aber umkrystallisirt werden können.

0·2591 Grm. gaben 0·0819 Grm. Cr₂O₃.

Berechnet für	Gefunden
$(C_{18}H_{12}N_2)H_2Cr_2O_7$	
$CrO_3 \dots\dots 32\cdot06\%$	$31\cdot61\%$

Pikrat. Lichtgelbe mikroskopische Prismen, die schon beim Vermengen der kochenden, alkoholischen Lösungen der Componenten ausfallen und die in Wasser und Alkohol kaum löslich sind. Über 260° erhitzt, zersetzen sie sich.

0·2012 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0·4353 Grm. CO₂ und 0·0744 Grm. H₂O.

Berechnet für	Gefunden
$(C_{18}H_{12}N_2)C_6H_2OH(NO_2)_3$	
C 59·38%	59·00%
H 3·09%	4·10%

Jodmethylverbindungen. Mit Jodmethyl bildet das Dichinolyl zwei Additionsproducte.

Das Monojodmethylidichinolyl wird in lichtgelben, kleinen Krystallen erhalten, wenn zu einer Lösung der Base in Methylalkohol die berechnete Menge Jodmethyl gebracht wird. Nach einiger Zeit beginnt dann die Krystallauscheidung, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Methylalkohol gereinigt wird.

0·2301 Grm. gaben 0·1356 Grm. Ag J.

Berechnet für	Gefunden
$(C_{18}H_{12}N_2)CH_3J$	
J 31·91%	31·84%

Dijodmethylidichinolyl. Wird die Base mit einem Überschusse von Jodmethyl im geschlossenen Rohre zwei Stunden lang auf 100° erhitzt, so erhält man nicht die Monojodmethylverbindung sondern die Dijodmethylverbindung. Die Röhre ist mit lichtgelben Krystallen erfüllt, die nach dem Verdunsten des überschüssigen Methyljodids aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt werden. Dabei fällt vorerst ein scharlachrothes krystallinisches Pulver aus, das der geringen Menge wegen (nicht ganz 0·1 Gramm) nicht weiter untersucht wurde; aus dem Filtrate krystallisirt dann die Dijodmethylverbindung in lichtgelben Krystallen, die bei 280° erweichen, aber erst über 290° schmelzen.

0·3806 Grm. gaben 0·3302 Grm. Ag J.

Berechnet für	Gefunden
$(C_{18}H_{12}N_2)2CH_3J$	
J 47·03%	46·88%

Das beschriebene Dichinolyl ist zweifellos identisch mit dem von Herrn Weidel dargestellten α -Dichinolin, wenn auch meine Beobachtungen beim Sulfat und bei der Jodmethylverbindung von

denen des Herrn Weidel etwas abweichen. Ich konnte die Identität beider Verbindungen fernerhin durch Vergleich mit einer Probe des α -Dichinolins constatiren, die Herr Weidel mir freundlichst überliess, wofür ich ihm bestens danke.

Da Herr Weidel die Untersuchung seines α -Dichinolins fortsetzt, habe ich meine Arbeit einstweilen abgebrochen, möchte mir aber vorbehalten, sie auf die aus dem Diphenylin aller Wahrscheinlichkeit nach entstehende Base auszudehnen.

Neben der synthetischen Darstellung des Dichinolyls wurde noch versucht, ob nicht, analog der pyrogenen Bildungsweise des Diphenyls, beim Durchleiten von Chinolin durch glühende Eisentröhen Condensation zu Dichinolyl statt hat.

Von grösstem Einfluss auf den Verlauf der Reaction ist die Höhe der Temperatur; wird sie zu niedrig gehalten, so geht alles Chinolin unverändert über, ist sie zu hoch, tritt totale Verkohlung ein.

Bei richtig regulirter Mitteltemperatur ist der Process, bei dem sich anfangs intensiv empyreumatische Dämpfe entwickeln, von einer unregelmässigen Entwicklung von Gasen begleitet; hauptsächlich Ammoniak und Cyanwasserstoff, während Kohlensäure nicht nachgewiesen werden konnte. Das übergegangene Öl wird fractionirt; bis 120° geht viel Wasser über, das deutlichen Pyridingeruch zeigt, dann unverändertes Chinolin. Der geringe, über 235° siedende dickflüssige Rückstand in Salzsäure gelöst, mit Kalilauge gefällt, schied meist feste schwarze Harzklumpen ab, die durch Auskochen mit Äther nur theilweise in Lösung gebracht wurden. Aus den ätherischen Lösungen hinterblieben zähe, grünlich fluorescirende Syrupe, die an der Luft Feuchtigkeit anzogen und selbst bei wochenlangem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. In einem einzigen Falle wurden Krystalle abgeschieden, die aber nie wieder erhalten wurden.

Aus den ausgeschüttelten wässerigen Lösungen konnte durch Äther nach dem Ansäuern eine äusserst geringe Menge eines in Blättchen krystallisirenden Körpers ausgezogen werden, der sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser durch

Geruch, Sublimationsfähigkeit und Schmelzpunkt (119—120°) als Benzoësäure charakterisirt.

Die vereinigten Ätherrückstände wurden nun mit Alkohol behandelt, wobei alles, bis auf die oberwähnten Krystalle in Lösung ging. Letztere wurden nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, von welchem sie sehr schwer aufgenommen werden, als schwach chamoisgelb gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkte 183—184° erhalten.

Die Analyse des Platindoppelsalzes, ein lichtgelber krystalinischer Niederschlag, der beim Vermengen der heissen salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid ausfiel, gab folgende Zahlen:

0·1482 Grm. gaben 0·1853 Grm. CO₂ und 0·0328 Grm. H₂O.

0·2001 „ „ 0·0525 Grm. Pt.

C = 34·09% H = 2·46% Pt = 26·23%.

Mit Pikrinsäure bildet die Base eine Doppelverbindung, die bei 180° erweicht, bei 195—196° schmilzt.

Aus den alkoholischen Lösungen konnten zwei durch ihre Löslichkeit in Eisessig verschiedene Pikrate gewonnen werden, aus denen beim Zersetzen die Basen in Form von festen weissen Blättchen ausfielen, die aber an der Luft sofort total verharzten. Sie wurden zur weiteren Reinigung in die Chromate übergeführt und diese, weil leicht zersetzlich, in die Platindoppelverbindungen verwandelt.

Die aus dem leichter löslichen, reingelben Pikrate (Schmelzpunkt 105—106°) gewonnene Base gab bei der Analyse des Platinsalzes folgende Werthe:

0·2580 Grm. gaben 0·3576 Grm. CO₂, 0·0546 Grm. H₂O und 0·0675 Grm. Pt.

oder C = 34·22% H = 2·35% Pt = 26·16%.

Die anere Base aus der schwerer löslichen dunkel braungrün gefärbten Pikrinsäureverbindung (Schmelzpunkt undeutlich über 200°) wurde als Platindoppelverbindung und als Chromat analysirt; letzteres schien jedoch schon etwas zersetzt.

0·2909 Grm. gaben 0·0799 Grm. Pt.

0·1852 Grm. gaben 0·2405 Grm. CO₂ und 0·0684 Grm. H₂O.

C = 35·41% H = 4·10% Pt = 27·46%.

0·2112 Grm. gaben 0·4011 Grm. CO_2 , 0·0632 Grm. H_2O und 0·0552 Grm. r_2O_3 .

$$\text{C} = 51·79\% \quad \text{H} = 3·32\% \quad \text{Cr}_2\text{O}_3 = 26·13\%.$$

Aus den erhaltenen Analysenresultaten Formeln abzuleiten, ist in diesem Falle wohl unzulässig.

Trotz dieser unsicheren Resultate scheint so viel wohl sicher gestellt, dass Chinolin beim Leiten durch glühende Röhren Dichinolyl nicht liefert; das β -Dichinolyl von Weidel kann also nicht aus bereits fertig gebildeten Chinolin entstanden sein.

Vielleicht liefert die Zersetzung des cinchoninsauren Kalkes ohne Kalkzusatz darüber Aufschluss, ein Versuch der nach den Ferien fortgesetzt werden soll.
