

## Zur Kenntniss der Dichinolye.

Von **Otto W. Fischer.**

### II. Mittheilung.

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie XIII.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1885.)

In einer Mittheilung<sup>1</sup> über das Verhalten des Benzidins in der Skraup'schen Reaction habe ich mir vorbehalten, dieselbe auch auf das Diphenylin (2—4 Diamidodiphenyl) anzuwenden und das voraussichtlich zu erhaltende Dichinolyl näher zu charakterisiren.

Inzwischen haben Ostermayer und Henrichsen<sup>2</sup> den beabsichtigten Versuch angestellt, aber mit wenig Erfolg, da die von Ihnen aus Diphenylin erhaltene Base, wie sie mittheilen, eine sich rasch dunkelfärbende Substanz ist, die sich erst bei hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung destilliren liess, aber auch dann noch eine gelb gefärbte, spröde Masse blieb, deren Reinigung Ihnen nicht gelungen ist und von der sie weiter nur noch angeben, dass die salzsaure Verbindung der Base warzenförmige, äusserst hygroskopische Krusten darstellt, deren Analyse ziemlich gut stimmende Zahlen gab.

Ich habe nun gefunden, dass die Darstellung und Reinigung der neuen, gut krystallisirenden Base keinerlei Schwierigkeiten bietet, wenn man dieselben Vorsichten beobachtet, wie bei der Gewinnung des Dichinolyls aus Benzidin, und nachdem den Herren Ostermayer und Henrichsen die letztgenannte Reaction ohne Schwierigkeiten gelang, sind mir ihre gegen-

---

<sup>1</sup> Monatshefte V. 417.

<sup>2</sup> Berl. Ber. XVII. 2444.

theiligen Angaben über das Dichinolyl aus Diphenylin nicht recht verständlich.

Das verwendete Diphenylin wurde nach der Angabe von Schultz<sup>1</sup> durch Reduction von Azobenzol erhalten. Aus der Reactionsmasse wurde zunächst, wie Schultz angibt, das Benzinidin als Sulfat abgeschieden, dann aber in etwas anderer Weise verfahren, bei der man die Destillation des ziemlich leicht zersetzlichen Diphenylins umgeht. Wird nämlich das Filtrat vom Benzinidinsulfat alkalisch gemacht, mit Benzol, und die filtrirten Benzolauzüge dann wieder mit Salzsäure geschüttelt, so gehen Diphenylin und Anilin in die Salzsäurelösung über und lassen sich dann ohne grosse Schwierigkeiten durch Eindampfen der Flüssigkeit trennen, da das salzsaure Salz des ersten in concentrirter Salzsäure weit schwieriger löslich ist, wie jenes des letzteren.

Die nach genügendem Einengen der salzsauren Lösungen auf dem Wasserbade abgeschiedene Krystallisation ist anilinfrei, doch violett gefärbt und wird weiss erhalten, wenn sie, eventuell wiederholt, in wenig warmem Wasser gelöst und mit der gleichen Menge concentrirter Salzsäure versetzt wird. Aus den Mutterlaugen der ersten Krystallisation wird durch weiteres Concentriren noch etwas Diphenylin gewonnen.

Aus 500 Grm. Azobenzol wurden derart 100 Grm. des Diphenylinchlorhydrates erhalten, dessen Reinheit durch die Analyse constatirt wurde.

0.3347 Grm. Substanz gaben 0.3710 Grm. AgCl.

Berechnet für	Gefunden
$C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$	$C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$
$\underbrace{HCl \dots \dots 28.40\%}$	$\underbrace{28.19\%}$

Das erhaltene Salz ist demnach das neutrale Diphenylinchlorhydrat, von welchem Schultz angibt, dass es sehr schwer krystallisirt, während ich das Gegentheil beobachtet habe. Auch ein käufliches Diphenylin, das H. Schuchardt dargestellt hatte, lieferte dieselben Krystalle, wenn die mässig concentrirte salzsaure Lösung der Base mit etwa dem gleichen

<sup>1</sup> Ann. 207, pag. 348.

Volumen rauchender Salzsäure versetzt wurde. Das aus dem Salz abgeschiedene Diphenylin zeigte den richtigen Schmelzpunkt von  $45^{\circ}$  und die sonst dem Diphenylin zugeschriebenen Eigenschaften.<sup>1</sup>

Die von den letzten Krystallisationen des Diphenylinchlorhydrat's abgesaugten Mutterlaugen, welche alles gebildete Anilin und nur wenig Diphenylin enthalten, verarbeitet man, wie es Schultz angibt, indem man ihnen mit Äther die Basen entzieht, dieselben durch Destillation annähernd trennt und die hoch siedende Fraction wieder durch Überführen in das Chlorhydrat reinigt.

### Darstellung des Dichinolyls aus Diphenylin.

Die Glycerinsynthese wurde nicht mit freiem Diphenylin, sondern mit dem Chlorhydrate angestellt. Je 20 Grm. HCl-Diphenylin (= 14 Grm. Base), 10 Grm. Nitrobenzol, 48 Grm. Glycerin und 40 Grm. englische Schwefelsäure wurden auf bekannte Weise vor dem aufsteigenden Kühler am Sandbade  $1\frac{1}{2}$  Stunden hindurch erhitzt. Die Reaction verläuft so wie beim Benzidin ganz ruhig und ohne wesentliche Äroleinentwicklung, wie Ostermayer und Henrichsen behaupten. Nach genannter Zeit ist kein unverändertes Diphenylin, ebensowenig Nitrobenzol nachweisbar. Durch Zusatz von Natronlauge zur mit Wasser verdünnten Reactionsmasse fällt ein schwarz gefärbtes, theerartiges Harz aus, das die freie Base enthält, welche nach mehrmaligem Waschen des Kuchens mit kaltem Wasser durch Benzol ausgekocht wurde. Die Benzolauszüge erstarrten nach dem Abdestilliren krystallinisch und hinterliessen im Ganzen 7 Grm. Rohbase, also einer Ausbeute von 50% des angewendeten Diphenylins entsprechend.

---

<sup>1</sup> Mit Chromsäure gibt reines Diphenylin in wässriger Lösung Gelbfärbung, später Trübung und schliesslich Ausscheidung eines schwarzen Niederschlages; es unterscheidet sich somit leicht von Benzidin, das bekanntlich den charakteristischen blauen Niederschlag fallen lässt. In schwefelsaurer Lösung wird es sofort intensiv grünschwarz gefärbt und scheidet ebenfalls bei längerem Stehen einen braunschwarzen, flockigen Körper ab.

Die gelb gefärbten Krystalle wurden nun zur weiteren Reinigung in Salzsäure gelöst, mit viel Wasser verdünnt und die kochend heisse Lösung, wie es Skraup wiederholt empfohlen hat, mit Zinnchlorür versetzt, wobei ein Theil der Unreinigkeiten ausgefällt wird. Das mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Filtrat ist dann nur mehr schwach gelblich und wird mit der annähernd berechneten Menge Schwefelsäure eingedampft. Das auskrystallisirende, rein weisse Sulfat liefert, nachdem es durch Waschen mit absolutem Alkohol von der Mutterlauge befreit wurde, eine ungefärbte Base vom Schmelzpunkte  $147^{\circ}$ , der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol sich auf  $148^{\circ}$  (uncorr.) erhöhte und constant blieb.

Aus Alkohol krystallisirt das Dichinolyl in farblosen, schillernden Blättchen, die in Wasser fast ganz unlöslich, sehr schwer in Äther, leicht in heissem Alkohol oder Benzol löslich sind.

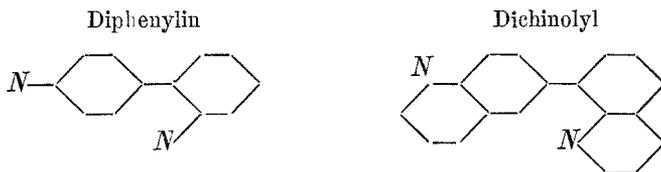
Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0.2103 Grm. Substanz gaben 0.6500 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0.0910 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2$	Gefunden
C .....	84.37%	84.29%
H .....	4.69%	4.80%

Zur Unterscheidung von den schon früher bekannten Isomeren, dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dichinolyl von Weidel und dem Dichinolyl aus Benzidin könnte die neue Verbindung als  $\delta$ -Dichinolyl bezeichnet werden. Mit Anwendung der Bayer'schen Bezeichnungsweise ist sie wohl am besten  $B_2$ -  $B_4$ -Dichinolyl zu nennen, da ihr in Folge ihrer Entstehung keine andere Constitution zukommen kann, als wie sie durch beigefügte Formel ausgedrückt wird.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Das von mir aus Benzidin erhaltene Dichinolyl über das später auch W. Roser und Ostermayer und Henriksen Mittheilung machten, habe ich seinerzeit mit dem von Weidel beschriebenen Dichinolyl identisch halten müssen, weil die von mir beobachteten Unterschiede weit geringfügiger und leicht auf Zufälligkeiten zurückzuführen waren, als die sonst constatirte Übereinstimmung. Auch im Aussehen zeigten die von mir erhal-



### Salze des Dichinolyles.

Das salzsaure Dichinolyl ( $C_{18}H_{12}N_2$ ) 2 HCl krystallisirt in feinen weissen Nadeln, welche erhalten werden, wenn man die Base in mässig concentrirter Salzsäure löst und die Lösung der Krystallisation überlässt. Es löst sich sehr leicht in kaltem Wasser, ist aber nicht hygroskopisch; in absolutem Alkohol ist es unlöslich.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

0·1825 Grm. Substanz gaben 0·1585 Grm. AgCl.

	Berechnet für ( $C_{18}H_{12}N_2$ ) 2 HCl	Gefunden
HCl . . . . .	22·10%	22·08%

Das schwefelsaure Dichinolyl ( $C_{18}H_{12}N_2$ )  $H_2SO_4$  kann leicht erhalten werden, wenn die reine Base in einem nicht allzu-grossen Überschusse von verdünnter Schwefelsäure gelöst und verdunsten gelassen wird. Es stellt weisse Blättchen dar, die ebenso wie das Chlorhydrat von kaltem Wasser spielend leicht gelöst werden, in absolutem Alkohol aber selbst in der Hitze unlöslich sind. Es hat einen brennend scharfen Geschmack und krystallisirt wasserfrei.

tenen Krystalle der freien Base grösste Ähnlichkeit mit dem Weidel'schen Präparat, indess hat Dr. Brezina durch Messung etwas besser ausgebildeter Individuen die Verschiedenheit der beiden Körper feststellen können und somit die Angaben von W. Roser bestätigt.

Zum Unterschiede von dem Weidel'schen  $\alpha$  - Dichinolyl wäre wohl meine Base auf Grund der ihr zukommenden Constitution am besten B4 B4 - Dichinolyl zu nennen.

Eine weitere Untersuchung derselben ist desshalb unterblieben, weil die Herren Ostermayer und Henriksen, wie mir vorkommt nicht ganz berechtigt, eine solche in Aussicht gestellt haben.

Die Analyse der bei 105° getrockneten Verbindung ergab folgende Werthe:

0·3112 Grm. Substanz gaben 0·2043 Grm. BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet für <u>(C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></u>	Gefunden
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	27·68%	27·60%

Platindoppelverbindung (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>) H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>O.  
Wird zu einer Lösung des Dichinolyls in Salzsäure Platinchlorid hinzugebracht, so fällt augenblicklich die Platindoppelverbindung in Form eines röthlichgelben krystallinischen Niederschlages aus, der in kaltem und heissem Wasser und selbst in concentrirter heisser Salzsäure nahezu unlöslich ist.

0·2190 Grm. Substanz bei 105° getrocknet gaben 0·2594 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·0448 Grm. H<sub>2</sub>O.

0·2553 Grm. bei 105° getrocknet verloren 0·0074 Grm. und gaben 0·0723 Grm. Pt.

	Berechnet für <u>(C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>) H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub></u>	Gefunden
C . . . . .	32·43%	32·20%
H . . . . .	2·10%	2·27%
Pt . . . . .	29·27%	29·16%

Für ein Mol. H<sub>2</sub>O berechnet sich 2·63%, gefunden 2·89%.

Pikrinsäureverbindung. Eine heisse, weingeistige Lösung der Base mit einer kalt gesättigten, kochenden Lösung von Pikrinsäure versetzt, lässt nach und nach schwefelgelbe, lange Nadeln auskrystallisiren, die sich während des Erkalten reichlich vermehren. Sie sind in heissem Wasser sehr schwer, in heissem Alkohol fast unlöslich; beim Erhitzen schmelzen sie bei 268° (uncorr.) unter Aufblähen und Schwärzung.

Das Chromat bildet feine orange gelbe Nadeln, die ausfallen, wenn eine salzsaure Lösung der Base mit Kaliumbichromat versetzt wird, und die in heissem Wasser nahezu unlöslich sind, leicht aber von verdünnten Säuren in Lösung gebracht werden.

### Einwirkung von Jodmethyl.

Mit Jodmethyl bildet das Dichinolyl ein Additionsproduct, das entsteht, wenn eine methylalkoholische Lösung der Base im

geschlossenen Rohr mit Methyljodid durch 3—4 Stunden auf 100° erhitzt wird. Nimmt man nur die für ein Molekül Jodmethyl berechnete Menge desselben, so bleibt ein Theil der Base unverändert. Wird letztere aber mit einem Überschuss des Alkylhalogens erhitzt, so hat die Lösung nach dem Erkalten eine dunkelgelbe Färbung angenommen und hinterlässt nach dem Verdunsten eine gelbe amorphe Masse, die mit Wasser angerührt gelbe Krystalle ausscheidet, mit mehr Wasser jedoch bald grün, schliesslich blauviolett wird.

Aus Wasser umkrystallisirt, gehen die gelben Krystalle in Lösung, während der violette Körper zurückbleibt, der jedoch in Alkohol gelöst, dieselben gelben Krystalle liefert. Die Ausscheidung des violetten Körpers, der wohl von einer partiellen Zersetzung und Jodausscheidung herrührt, wird am besten vermieden, wenn das Product aus sehr verdünntem Alkohol unter Zusatz von wenig schwefliger Säure mehrmals umkrystallisirt wird.

Wie die Analyse zeigte, ist trotz des Überschusses von Jodmethyl nur 1 Molekül desselben aufgenommen worden.

0.2686 Grm. gaben 0.1591 Grm. AgJ.

Berechnet für	Gefunden
$(C_{18}H_{12}N_2)CH_3J$	
J..... 31.91%	32.01%

Das Monojodmethylidichinolyll krystallisirt in langen, hellgelben, seideartigen Nadeln, die beim Erhitzen bei 83° erweichen, bei 126° (uncorr.) ohne Zersetzung zu erleiden, schmelzen; von absolutem Alkohol wird es nicht gelöst. Auf Zusatz von Kalilauge zur wässrigen Lösung desselben scheidet sich ein dunkelgefärbtes, dickes Öl aus, das in der Kälte fest wird, und mit Wasser gekocht kaum riecht.

### Einwirkung von Brom.

Bromadditionsproduct. Bei Zusatz von titrirtem Bromwasser zu einer wässrigen Lösung des salzsauren Dichinolylls fällt ein gelber krystallinischer Körper aus, dessen Fällung erst durch einen grossen Überschuss von Bromwasser beendigt wird.

Selbst als mehr als vier Moleküle Brom verbraucht waren, schied das Filtrat noch immer, wenn auch in kleiner Menge den Körper ab, wenn abermals Bromwasser zugefügt wurde.

Die Fällung, mit kaltem Wasser vollständig ausgewaschen und möglichst gut abgepresst, stellt orangegelbe Krystalle dar, die mit Ammoniak übergossen, unter vollständiger Entfärbung und Gasentwicklung Dichinolyl abschieden, welches durch Aussehen und Schmelzpunkt erkannt wurde. Auch schon beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung unter Bromabscheidung ein. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn der in Wasser suspendirten Base reines Brom zugefügt wird.

0·3727 Grm. mit Ammoniak zersetzt und mit Silbernitrat gefällt, gaben  
0·4840 Grm. AgBr.

	Berechnet für $(C_{18}H_{12}N_2) Br_4$	Gefunden
Br . . . . .	55·55%	55·26%

Bromsubstitutionsproduct. Wird das Dichinolyl im geschlossenen Rohr mit Wasser und mit der für 1 oder 2 Moleküle Brom berechneten Menge des letzteren längere Zeit erhitzt, so ist der Röhreninhalt nach dem Erkalten mit feinen blassgelben Nadeln durchsetzt, und gleichzeitig hat sich eine geringe Menge eines braunen Harzes gebildet. Die Krystalle von der Mutterlauge getrennt und umkrystallisirt, schieden bei Zusatz von Ammoniak eine feste Base ab, deren Schmelzpunkt bei 148° lag, die somit unverändertes Dichinolyl war; die Mutterlauge lieferte dieselbe Krystallisation.

Erst als die Base mit einer für mehr als 6 Moleküle berechneten Menge Brom und sehr wenig Wasser erhitzt wurde, fand Substitution statt. Neben wenig bromwasserstoffsauerm Salz enthält der Röhreninhalt zum grössten Theile ein weiches, braunes Harz, welches stark nach Brom riecht und mit kaltem Wasser behandelt, allmählig fest wird. Es ist nur sehr schwer löslich in Alkohol, ebenso in Eisessig, und erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus beiden Lösungsmitteln wurde ein lichtgelber, bromhaltiger Körper erhalten, der, wie die Analyse zeigte, ein Monobromsubstitutionsproduct war.

0·2360 Grm. Substanz gaben mit Ätzkalk geglüht 0·2219 Grm. AgBr.

Berechnet für		Gefunden
$C_{18}H_{10}Br_2N_2$		
Br. . . . .	33·64%	40·01%

Der zu hoch gefundene Bromgehalt erklärt sich durch die grosse Schwierigkeit, den Körper völlig zu reinigen. In möglichst reinem Zustande schmilzt er bis 280° nicht, die geringste Spur Verunreinigung lässt ihn jedoch schon bei Wasserbadtemperatur erweichen.

### Einwirkung von Schwefelsäure.

Das Dichinolyl gab mir eine Disulfosäure, als ich 2 Gramm desselben mit 9 Gramm eines Gemisches von rauchender Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid (im Verhältnisse 1:3) im geschlossenen Rohr durch 4 Stunden auf 170°—200° erhitzte. Der Röhreninhalt ist dann in eine dicke braungelbe Flüssigkeit umgewandelt, und es lässt sich die Säure in Folge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser, beim Verdünnen theilweise abscheiden.

Da sie jedoch auf diesem Wege nicht rein und nur unvollständig erhalten wird, so übersättigt man zweckmässig die siedend heisse Lösung mit Ätzbaryt, fällt den Überschuss mit Kohlensäure, filtrirt und dampft ab. Das auskrystallisirte Barytsalz, das noch schwach gefärbt ist, wird durch Auskochen mit Wasser von anhängendem Bariumcarbonat und durch einmaliges Umkrystallisiren von färbenden Verbindungen befreit.

Das reine Barytsalz krystallisirt in weissen feinen Nadeln, die von heissem Wasser ziemlich leicht, von Alkohol nicht gelöst werden.

0·2672 Grm. bei 115° getrocknet verloren 0·0241 Grm. und gaben 0·1022 Grm.  $BaSO_4$ .

Berechnet für		Gefunden
$C_{18}H_{10}(SO_3)_2N_2Ba + 3 H_2O$		
Ba. . . . .	22·64%	22·49%
$H_2O$ . . . . .	8·92%	9·01%

Durch Zersetzung des in heissem Wasser gelösten disulfonsauren Baryts mit Schwefelsäure und nachherigem Eindampfen

erhält man die freie Sulfonsäure in glänzend weissen, vierseitigen Tafeln, die in heissem Wasser und Alkohol schwer, in verdünnter heisser Salzsäure ziemlich leicht löslich sind und bis 300° nicht schmelzen.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·2143 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0·4079 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·0580 Gm. H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	
	$C_{18}H_{10}(SO_3H)_2N_2$	<u>Gefunden</u>
C .....	51·92%	51·91%
H .....	2·88%	3·00%

---

Im Anschlusse sei kurz erwähnt, dass ich die trockene Destillation des reinen cinchoninsauren Calcium deshalb vorgenommen habe, um entweder ein Chinolylketon oder reichlichere Mengen von  $\beta$ -Dichinolyl zu erhalten.

Die Untersuchung blieb insoferne resultatlos, als selbst bei dunkle Rothglut nicht erreichenden Temperaturen bei der Destillation blos Chinolin und  $\beta$ -Dichinolyl und genau in dem Verhältnisse entstanden, wie sonst bei dem Erhitzen des cinchoninsauren Calciums mit überschüssigem Kalk.

---