

Zur Kenntniss einiger Dichinolylverbindungen.

Von Dr. H. Weidel und G. Gläser.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1886.)

Die Oxydation des (α Py— α Py) Dichinolyls hatte trotz der mannigfachen Variationen der Reactionsbedingungen ein positives Resultat nicht ergeben, und bevor es gelang, charakteristische Oxydationsproducte zu erhalten (vergleiche die vorstehende Abhandlung), hofften wir durch die Oxydation der phenolartigen, von der Dichinolyldisulfosäure derivirenden Körper zu Substanzen zu gelangen, welche einen Rückschluss auf die Constitution des Dichinolyls gestatten.

Diese Oxydichinolyle haben sich indess minder für diesen Zweck geeignet, es sind aber Verbindungen, die nicht ganz ohne Interesse sein dürften, und deshalb sollen die Erfahrungen und die Resultate, welche wir bei der Herstellung der Sulfosäuren und der Oxyproducte gesammelt haben, den Gegenstand der folgenden Mittheilung bilden.

Wie der Eine¹ von uns gefunden hat, entsteht durch die Einwirkung eines Gemisches von Vitriolöl und Schwefelsäureanhydrid auf das (α Py— α Py) Dichinolyl eine Disulfosäure. Bei der Wiederholung der damals beschriebenen Versuche mit grösseren Quantitäten von Dichinolyl hat es sich gezeigt, dass die Reaction nicht so einfach verläuft, wie seinerzeit angegeben wurde, sondern dass hiebei drei Sulfosäuren entstehen und zwar wird, je nachdem das Mengenverhältnis zwischen Vitriolöl und Schwefelsäureanhydrid verändert wird, bald die eine, bald die andere als Hauptproduct gebildet.

Es entstehen, wie wir gleich vorausschicken wollen, zwei Disulfosäuren und eine Monosulfosäure des Dichinolyls, welche durch die differente Löslichkeit der Ammon- und Bleisalze in

¹ Monatshefte f. Chem. II. 499.

Wasser und verdünntem Alkohol getrennt werden können. Es war bei weitem der schwierigste Theil der vorliegenden Untersuchung die Trennungs- und Darstellungsmethoden festzustellen.

Bei Einwirkung eines Gemisches von 20 Theilen Vitriolöl und einem Theil Schwefelsäureanhydrid auf das Dichinolyl wird als Hauptproduct die Monosulfosäure gebildet. Als Nebenproducte entstehen kleine Quantitäten der beiden Disulfosäuren. Die Darstellung wird am zweckmässigsten in einer Retorte welche in ein Ölbad eingesenkt ist, vorgenommen. Die Temperatur des Retorteninhaltes soll 180° — 190° nicht übersteigen. Das Erhitzen muss so lange andauern, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser eine reichliche Ausscheidung gibt, welche in Ammoniak beim Erwärmen vollkommen löslich ist. In der Regel ist dieses Stadium bei Anwendung von 100 Grm. Dichinolyl und 350 Grm. des Säuregemisches in 18—20 Stunden erreicht.

Wird zum Sulfuriren ein Gemisch von 4 Theilen Vitriolöl und 1 Theil Schwefelsäureanhydrid verwendet, sonst aber die gleichen Bedingungen eingehalten, so bildet sich als Hauptproduct die α -Disulfosäure, hingegen nur geringe Mengen der zweiten (β -Disulfosäure) und kleine Quantitäten der Monosulfosäure.

Die β -Säure wird in umso grösserer Menge erhalten, je reicher das zum Sulfuriren verwendete Säuregemisch an Schwefeltrioxyd wird. Zur Darstellung derselben haben wir eine Mischung von gleichen Theilen Vitriolöl und Anhydrid in Anwendung gebracht, mussten aber das Erhitzen auf die angegebene Temperatur in geschlossenen Röhren vornehmen. Die Anarbeitung der Reactionsproducte, die unter den geschilderten Verhältnissen entstanden waren, war im Wesentlichen gleich und wurde auf folgende Art vorgenommen.

Nach beendeter Einwirkung der Schwefelsäure wird die zähflüssige, bräunlichgelb gefärbte Masse in eine grössere Menge (mehrere Liter) Wasser einfliessen gelassen. Dadurch scheidet sich eine undeutlich krystallinische Substanz (*A*) aus, die die Flüssigkeit breiig erstarren macht. Nach vier- bis fünfständigem Stehen wird diese Ausscheidung von der sehr saueren, bräunlich gefärbten Lauge (*B*) durch Absaugen mittelst der Pumpe getrennt.

Aufarbeitung von *A*.

Die Ausscheidung *A* ist selbst in siedendem Wasser kaum löslich, namentlich dann, wenn die anhaftende Schwefelsäure durch Waschen vollständig entfernt war. Sie wird daher in verdünntem Ammoniak gelöst und die Lösung so lange mit Barytwasser in der Siedhitze versetzt, bis die noch vorhandene Schwefelsäure vollkommen ausgefällt ist. Nun wird in die stark alkalische, von schwefelsauerem Baryt befreite Lösung Kohlensäure eingeleitet, um den Überschuss des zugesetzten Barytes zu entfernen. Die hellgefärbte Flüssigkeit wird nach dem Filtriren so lange concentrirt, bis das Ammoniak verflüchtigt ist, hierauf mit heissem Wasser verdünnt und dann mit Bleizucker in der Siedhitze gefällt. Durch Hinzugabe dieses Reagens wird ein weisser Niederschlag (*C*) erzeugt, der ziemlich schwer löslich ist und von der Lösung durch Filtration und Waschen getrennt werden kann. Nach dem Erkalten wird die fast farblose Flüssigkeit mit Bleiessig bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt; hiedurch wird ein voluminöser Niederschlag (*D*) hervorgerufen. Das Filtrat von diesem liefert nun bei Hinzugabe von verdünntem Ammoniak eine Ausscheidung (*E*).

Durch diese einmalige Fällung wird indess keine vollständige Trennung bewerkstelligt. Deshalb ist es nöthig, jede dieser Bleifällungen nach dem Filtriren und Auswaschen in Wasser zu vertheilen, mit kohlen-sauerem Ammon zu zersetzen und das vom kohlen-sauerem Blei getrennte Ammonsalz nach dem Verjagen des überschüssigen Ammons neuerdings der Behandlung mit Bleizucker, Bleiessig und Ammoniak zu unterwerfen. Diese Operationen müssen wenn nöthig ein drittes, eventuell ein viertes Mal wiederholt werden.

Endlich werden die nun reinen Bleifällungen *C* und *D* durch die Zersetzung mit kohlen-saurem Ammon in die Ammonsalze verwandelt. Die Fällung *E* wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Man erhält so aus *C* das Ammonsalz der α -Monosulfosäure des (α Py— α Py) Dichinolyls, aus *D* das Ammonsalz der β -Monosulfosäure und aus *E* die β Disulfosäure des (α Py— α Py) Dichinolyls. Bevor wir die so gewonnenen Verbindungen beschreiben, müssen wir noch die Methode angeben, nach welcher wir die

Aufarbeitung von *B*

vorgenommen haben. Die Lauge *B* enthält neben einer sehr grossen Quantität freier Schwefelsäure geringe Mengen der Monosulfosäure und der α -Disulfosäure, hingegen die Hauptmasse der β -Disulfosäure. Die Flüssigkeit wird zunächst mit einer sehr grossen Menge Wasser verdünnt, hierauf zum Sieden erhitzt und mit Barytwasser so lange versetzt, bis die Hauptmenge der Schwefelsäure ausgefällt ist. Die vom schwefelsauerem Baryt befreite Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt und dann in gleicher Weise, wie früher angegeben, mit Barytwasser bis zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure behandelt, hierauf der Behandlung mit Kohlensäure unterworfen. Die schliesslich resultirenden Ammonsalze werden dann endlich durch die Behandlung mit Bleizucker, Bleiessig und Ammoniak in die Partien *C*, *D* und *E* zerlegt, welche zweckmässigerweise mit den entsprechenden aus *A* gewonnenen Fällungen vereint und gemeinschaftlich mit diesen aufgearbeitet werden.

α (*Py* α —*Py* α) Dichinolymonosulfosäure.

Diese Verbindung stellt eine weisse aus mikroskopischen Nadeln bestehende Masse dar, welche ein mattes Ansehen besitzt, die selbst in siedendem Wasser nahezu unlöslich ist. Dieser Eigenschaft wegen kann sie aus der Lösung des Ammonsalzes (aus der Bleifällung *B* gewonnen) durch Zugabe von verdünnter Salzsäure abgeschieden werden. Die Monosulfosäure ist in concentrirten Säuren, wie Salzsäure, Essigsäure löslich, leicht wird sie nur von heisser englischer Schwefelsäure aufgenommen. Wir haben die freie Säure nicht analysirt, sondern haben ihre Zusammensetzung durch die Untersuchung einiger Salze festgestellt.

Kalisalz.

Dasselbe wurde aus dem Ammonsalz hergestellt, und zwar indem der Lösung desselben soviel einer titrirten reinen Kalilauge zugegeben wurde, als zur Austreibung des Ammoniaks nothwendig war. Die Lösung wurde eingedampft, der Trockenrückstand in 80%igem Alkohol in der Siedehitze gelöst. Beim längeren Stehen dieser Lösung schieden sich feine, weisse, biegsame, lange, schwach glänzende Nadeln des Salzes ab, die

durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt werden konnten. Das Kalisalz ist in Wasser sehr leicht löslich und wird durch Zugabe von concentrirter Kalilauge aus dieser Lösung ab- geschieden. Eine wässerige Auflösung des Salzes erzeugt mit Bleizucker, Silbernitrat und Kupfervitriol deutlich krystallinische Niederschläge. Das Kalisalz enthält Krystallwasser, welches schon bei 100°, leicht aber bei 120° entweicht.

Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes ergab folgende Resultate:

I. 0.5868 Grm. Substanz gaben 0.1311 Grm. schwefelsauerer Kali
 II. 0.6571 Grm. „ „ 0.4154 Grm. schwefelsauerer Baryt.

In 100 Theilen

I	II	C ₁₈ H ₁₁ N ₂ {SKO ₃ }
K. 10.29	—	10.45
S —	8.68	8.55

Das lufttrockene Salz enthält zwei Moleküle Krystallwasser wie die folgende Bestimmung zeigt:

0.6405 Grm. Substanz verloren bei 120° C, 0.0537 Grm. Wasser
 In 100 Theilen

	C ₁₈ H ₁₁ N ₂ {SKO ₃ } + 2H ₂ O
H ₂ O 8.38	8.77

Kupfersalz.

Wird zu einer verdünnten wässerigen Lösung des Kalisalzes eine verdünnte Kupfervitriollösung hinzugegeben, so tritt schon nach kurzer Zeit die Abscheidung eines licht gelblichgrünen Niederschlages ein, welcher aus mikroskopischen Kryställchen besteht. Das Kupfersalz ist fast unlöslich in kaltem Wasser und kann deshalb nach dem Abfiltriren mit Wasser ausgewaschen werden. Es enthält ebenfalls Krystallwasser. Die Analyse der bei 120° getrockneten Verbindung ergab:

I 0.6536 Grm. Substanz gaben 0.0729 Grm. Kupfersulfur
 II 0.5734 Grm. „ „ 0.3609 Grm. schwefelsauerer Baryt.

In 100 Theilen

I	II	C ₁₈ H ₁₁ N ₂ {ScuO ₃ }
Cu. 8.90	—	8.65
S. —	8.64	8.72

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0·6936 Grm. Substanz verloren bei 120° C, 0·0400 Grm. Wasser

In 100 Theilen:



Die Analysen der beiden Salze beweisen, dass durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Dichinolyl eine Monosulfosäure gebildet wird. Diese Thatsache wird weiters durch den Umstand, dass die SHO_3 -Gruppe durch OH ausgewechselt werden kann, bestätigt.

Einwirkung von Ätzkali auf die α -Monosulfosäure.

Diese Reaction muss mit äusserster Sorgfalt durchgeführt werden, wenn man eine günstige Ausbeute erzielen will und nur die Einhaltung der folgenden Bedingungen hat sich bewährt.

Zu der Lösung von 60 Grm. Kalisalz der α -Monosulfosäure wird die 6—8fache Menge Ätzkali zugegeben und hierauf das Wasser verdampft. Durch die Kalizugabe wird das Salz in der für das Gelingen der Operation nothwendigen feinen Vertheilung abgeschieden. Die Silberschale, in welcher man die Einwirkung vornimmt, wird in ein Ölbad eingesenkt und dieses erhitzt. Die Temperatur des Schaleninhaltes wird durch ein Thermometer, das in eine Silberhülse eingepasst ist, gemessen.

Bei circa 160° beginnt die Masse eine röthlichgelbe Farbe anzunehmen, welche bei steigender Temperatur an Intensität zunimmt. Bei circa 200° verschwindet die röthliche Farbe und macht einer intensiven Gelbfärbung Platz. Nun wird das Erhitzen durch längere Zeit fortgesetzt, jedoch muss vorsichtig darauf geachtet werden, dass die Temperatur nicht über 220° steigt, bis eine herausgenommene, in Wasser gelöste Probe beim genauen Neutralisiren mit Schwefelsäure einen gelblichweissen Niederschlag fallen lässt, der sich nach dem Abfiltriren in verdünnter Schwefelsäure leicht lösen muss; weiters darf das Filtrat von diesem Niederschlag bei Zugabe von Schwefelsäure bis zur saueren Reaction keine unveränderte Sulfosäure mehr auscheiden und muss reichlich schwefelige Säure entwickeln.

Ist dieses Stadium erreicht, wozu ein 4–5 stündiges Erhitzen erforderlich ist, so wird das Erhitzen unterbrochen und das Reactionsproduct in einer grösseren Menge siedenden Wassers gelöst. Die Lösung wird von einigen humösen Flocken filtrirt und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt. Den ausfallenden gelblich grauweissen Niederschlag haben wir auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen, dann in verdünntem Alkohol suspendirt und durch Zugabe einer kleinen Menge Ätzkali gelöst. Diese gelblichroth gefärbte Lösung der Kaliverbindung bringt man auf ein kleines Volum und lässt sie unter einem Exsiccator erkalten. Nach einiger Zeit scheiden sich aus der Flüssigkeit prächtig glänzende Krystallblättchen einer Kaliverbindung ab, die die Flüssigkeit breiig erstarren machen. Die Ausscheidung trennt man durch Absaugen von der Mutterlauge, welche beim weiteren Eindampfen noch eine kleine Quantität dieser Verbindung liefert.

Die Kaliverbindung ist äusserst zersetzlich, wird schon durch Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt, leichter noch durch Kohlensäure; deshalb wird die Verbindung in heissem Wasser vertheilt und durch Einleiten von Kohlensäure abgeschieden. Das ausfallende Oxyproduct, welches nunmehr eine gelblichweisse Farbe besitzt, wird filtrirt, gut gewaschen und nach dem Trocknen aus Xylol, in welchem es in der Siedhitze löslich ist, mehrmals unkrystallisirt. Beim langsamen Abkühlen dieser Lösung scheidet sich das Oxydichinolyl in gelblichweissen, glänzenden Krystallnadeln ab, welche Herr Dr. Brezina so freundlich war auf ihre krystallographischen Verhältnisse zu untersuchen. Er theilt hierüber Folgendes mit:

Nadelförmige, wahrscheinlich monokline Krystalle
Formen: $b(010)$, $m(110)$, Endflächen nicht messbar, Winkel:

W i n k e l		Messung
$b \quad m$	$(010), (110)$	$41^\circ 53'$
$m \quad m'$	$(110), (\bar{1}\bar{1}0)$	96 12

Das Oxydichinolyl ist in Wasser unlöslich, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform lösen von demselben selbst in der Siedehitze nur kleine Quantitäten auf; leicht ist die Verbindung nur in Eisessig und in concentrirten Säuren löslich. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz, verflüchtigt sich theilweise. Der Schmelzpunkt des reinen α (Pyz—Py α) Oxydichinolyls wurde bei 208 C° (uncorr.) gefunden. Beim Destilliren zersetzt sich ein ziemlich bedeutender Theil der Verbindung. Die Analysen der bei 130° getrockneten Substanz lieferten Zahlen, welche zur Formel $C_{18}H_{12}N_2O$ führten:

- I 0·2911 Grm. Substanz gaben 0·8476 Grm. Kohlensäure und 0·1147 Grm. Wasser.
 II 0·2643 Grm. Substanz gaben 0·7691 Grm. Kohlensäure und 0·1052 Grm. Wasser.
 III 0·3537 Grm. Substanz gaben 31·8 CCm. Stickstoff bei 17° C. und 750·7 Mm.

	In 100 Theilen			$C_{18}H_{12}N_2O$
	I	II	III	
C	79·41	79·36	—	79·41
H	4·37	4·42	—	4·41
N	—	—	10·31	10·29

Das Oxydichinolyl verbindet sich mit Basen und Säuren und liefert Doppelverbindungen mit Metallchloriden. Wir haben die Richtigkeit der gegebenen Formel durch die Untersuchung einer Anzahl von Verbindungen controlirt.

Kaliumverbindung. Dieselbe scheidet sich aus einer alkoholischen Lösung des Oxy-Productes bei Zugabe von alkoholischer Kalilösung ab, wenn das Lösungsmittel allmählig verdunstet. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol kann die Verbindung gereinigt werden. Das Kalisalz bildet stark glänzende, anscheinend monokline Krystallblättchen, welche die Farbe des saueren chromsauerer Kalis besitzen. Die Verbindung ist in Alkohol leicht löslich, durch Wasser wird sie zersetzt. Beim Stehen über Schwefelsäure werden die Krystalle matt, weil das Krystallwasser theilweise abgegeben wird. Eine Kalibestimmung in der bei 140° getrockneten Substanz ergab.

0·4468 Grm. Substanz gaben 0·1254 Grm. schwefelsauerer Kali.	
In 100 Theilen	$C_{18}H_{11}N_2OK$
K 12·59	12·63

Die lufttrockene Substanz enthält 1 Molekül Krystallwasser, wie die folgende Bestimmung zeigt:

0·4775 Grm. Substanz verloren bei 140° C.	0·0307 Grm. Wasser.
In 100 Theilen	$C_{18}H_{11}N_2OK + H_2O$
H ₂ O 6·43	<u>5·48</u>

Bleiverbindung. Dieselbe stellt ein hellgelb gefärbtes Krystallpulver dar, welches in Wasser, Alkohol, verdünnter Essigsäure etc. unlöslich ist. Sie wird erhalten, wenn eine heisse alkoholische Lösung des Oxydichinolyls (hiezu ist eine grosse Quantität Alkohol erforderlich) mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung versetzt wird und in gelinder Wärme durch längere Zeit stehen bleibt. Es scheiden sich dann aus der Flüssigkeit kleine, schwach glänzende, mikroskopische Krystallblättchen ab, die sobald eine Vermehrung derselben nicht mehr stattfindet, filtrirt, und mit heissem Alkohol ausgewaschen werden müssen. Bei der Darstellung dieser Verbindung muss darauf geachtet werden, dass kein zu grosser Überschuss von Bleizucker in Anwendung kommt. Das Bleisalz enthält kein Krystallwasser. Die Analyse der bei 140° C. getrockneten Substanz ergab:

I 0·3154 Grm. Substanz gaben 0·6604 Grm. Kohlensäure und		
0·0854 Grm. Wasser.		
II 0·4337 Grm. Substanz gaben 0·1749 Grm. schwefelsaures Blei.		
In 100 Theilen		
I	II	$(C_{18}H_{11}N_2O)_2Pb$
<u>C 57·42</u>	—	<u>57·67</u>
H 3·00	—	2·93
Pb —	27·55	27·63

Die Formel des α ($\alpha Py - \alpha Py$) Oxydichinolyls wird weiters bestätigt durch ein Acetyl-Product, welches sich bei der

Einwirkung von Essigsäureanhydrid

in hoher Temperatur auf dasselbe bildet. Durch Erhitzen eines Gemisches von Essigsäureanhydrid, Oxydichinolyl und geschmolzenem essigsauerm Natron in den von Liebermann seinerzeit angegebenen Verhältnissen bildet sich ein Acetyl-Product, welches nach beendeter Reaction beim Eintragen in Wasser in Form einer gelblich grauweissen, krümeligen Masse sich abscheidet. Ein

kleiner, in der verdünnten Essigsäure gelöster Theil der Verbindung wird durch Neutralisiren mit Soda abgeschieden. Behufs Reinigung wird das filtrirte und gut ausgewaschene Rohproduct nach dem Trocknen zuerst aus Essigäther und dann mehrere Male aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, erforderlichenfalls mit Thierkohle entfärbt.

Die Acetylverbindung stellt eine weisse, schwach glänzende aus feinen biegsamen Nadeln bestehende Masse dar, die das Aussehen des Chininsulfates besitzt. Es in kaltem und heissem Wasser unlöslich, leicht wird es von siedendem Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigäther, Benzol aufgenommen. Äther löst nur geringe Quantitäten der Verbindung. Das Acetyl-Product schmilzt bei 156° — 157° C. (uncorr.). Es ist nicht unzersetzt flüchtig; sowohl durch Säuren, als durch Alkalien wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur in seine Componenten zerlegt. Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

I 0.2786 Grm. gaben 0.7806 Grm. Kohlensäure und 0.1133 Grm Wasser.

II 0.3059 Grm. Substanz gaben 24.1 Ccm. Stickstoff der 16.2° C. und 754.6 Mm.

In 100 Theilen		
I	II	$C_{18}H_{11}N_2O \cdot C_2H_3O$
C. 76.44	—	76.43
H 4.51	—	4.45
N. —	9.11	8.95

Das Oxydichinolyl besitzt wie das Dichinolyl die auffallende Eigenschaft, nur ein Molekül Jodmethyl zu addiren.

(Py α —Py α) Dichinolyl- α -Disulfosäure.

Dieselbe ist identisch mit jener Säure, welche der Eine von uns bereit vor einigen Jahren beschrieben hat und wir können den damaligen Angaben nur wenig zufügen. Das Ammonsalz, welches aus den mit C bezeichneten Bleifällungen gewonnen wird, scheidet bei Zugabe von verdünnter Salzsäure nach kurzer Zeit die Sulfosäure in äusserst feinen, weissen Krystallnadeln ab, die schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich sind.

Wir haben das Ammonsalz in der vorhin (bei der Monosulfosäure) angegebenen Art in das Kalisalz verwandelt und dieses aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Kalisalz. Es ist in Wasser leicht löslich, doch ist die Löslichkeit desselben weit geringer als die des Kalisalzes der Monosulfosäure. Absoluter Alkohol, sowie 80procentiger Alkohol vermögen die Verbindung kaum aufzulösen, hingegen wird sie von 50procentigem Alkohol leicht aufgenommen. Aus dieser Lösung scheidet sich das Kalisalz beim Abkühlen in weissen, dünnen, seidenglänzenden Nadeln ab, welche, namentlich in getrocknetem Zustande die Eigenschaft haben, sich beim Verweilen am Lichte hellgelb zu färben. Das Kalisalz enthält Krystallwasser, welches theilweise bei 100°, leichter bei höherer Temperatur entweicht. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit den seinerzeit angegebenen vollkommen übereinstimmen.

I 0·3975 Grm. Substanz gaben 0·1389 Grm. schwefelsauerer Kali.
 II 0·4166 „ „ „ 0·3987 „ schwefelsauerer Baryt.

In 100 Theilen

I	II	$C_{13}H_{10}N_2(SKO_3)_2$
K.....15·69	—	15·88
S..... —	13·14	13·00

Die Wasserbestimmungen zeigen, dass das lufttrockene Salz mit 5 Molekülen Wasser krystallisirt.

0·9655 Grm. Substanz verloren bei 150°, 0·1514 Grm. Wasser.

In 100 Theilen

	$C_{13}H_{10}N_2(SKO_3)_2 + 5H_2O$
H ₂ O.....15·68	15·45

Kupfersalz. Beim Vermischen einer verdünnten, siedenden wässrigen Lösung des disulfosauerer Kali scheiden sich nach einiger Zeit lichtbläulich grüne, glanzlose, mikroskopische Kryställchen aus, die spurenweise in Wasser löslich sind. Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes ergab:

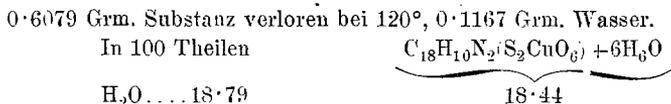
I 0·4912 Grm. Substanz gaben 0·0968 Grm. Kupfersulfür.

II 0·4025 „ „ „ 0·3916 Grm. schwefelsauerer Baryt.

In 100 Theilen

I	II	$C_{13}H_{10}N_2(S_2CuO_6)$
Cu.....13·44	—	13·29
S..... —	13·36	13·40

Die Wasserbestimmung zeigt, dass das Kupfersalz 6 Moleküle Krystallwasser enthält:



Auch aus der α -Disulfosäure beziehungsweise aus dem Kalisalz derselben kann durch die Auswechslung des SHO₃ gegen die OH Gruppe ein α -Dioxydichinolyl hergestellt werden.

Einwirkung von Ätzkali auf die — *Py* α —*Py* α -Dichinolyl- α -Disulfosäure.

Auch diese Reaction muss mit grosser Sorgfalt ausgeführt werden, weil allzuleicht statt des erwarteten Oxyproductes eine gelbe, harzige, amorphe Substanz entsteht.

Wir haben je 50 Grm. des reinen Kalisalzes mit der 8fachen Menge Ätzkali in einer Silberschale im Ölbad erhitzt und die Temperatur der Schmelze nie über 220° C. steigen lassen. Das Erhitzen wird so lange vorgenommen, bis eine Probe der honiggelb gefärbten Schmelze in Wasser gelöst beim Einleiten von Kohlensäure eine reichliche Ausscheidung einer gelblich weissen krystallinischen Substanz gab und das Filtrat von dieser, nach dem Eindampfen, beim Ansäuern mit Salzsäure keine unveränderte Sulfosäure mehr abschied. Dies ist in der Regel nach fünf bis sechsstündigem Erhitzen erreicht. Dann wird die Schmelze in einer grösseren Quantität Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt. Der ausfallende, voluminöse, gelblich weisse Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt nach dem Auswaschen in heissem Wasser suspendirt, durch Zugabe von Kalilauge gelöst, eventuell filtrirt und dann in der Siedehitze durch Einleiten von Kohlensäure neutralisirt. Nun scheidet sich das Oxyproduct krystallinisch und in reinerer Form ab. Das Auflösen in Kali und Wiederausfällen mit Kohlensäure wird so oft wiederholt, bis das, von der Ausscheidung ablaufende Filtrat farblos oder nur lichtgelb gefärbt erscheint. Diese Operationen schmälern zwar die Ausbeute, weil kleine Mengen der Verbindung in dem Kaliumcarbonat löslich sind, liefert aber

die Substanz so, dass sie nach zwei bis dreimaligem Umkrystallisiren aus Xylol vollkommen rein ist.

Das α -Dioxydichinolyll ist in Xylol nur in der Siedehitze löslich und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in kleinen, fast farblosen, schwach glänzenden Kryställchen aus. Es ist in Wasser, Äther, Alkohol, Benzol nahezu unlöslich; nur in der Hitze nimmt das letztere Lösungsmittel kleine Quantitäten desselben auf. Leicht ist das Dioxyproduct nur in verdünnten Säuren, Alkalien und Eisessig löslich. Die Lösungen besitzen eine goldgelbe Farbe. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 239° (uncorr.). Beim Erhitzen über diese Temperatur verflüchtigt sich ein Theil und verbreitet einen jasminartigen Geruch. Der bei weitem grössere Theil ist nicht unzersetzt flüchtig. Die Analysen der bei 120° getrockneten Substanz ergaben Zahlen, welche mit jenen, die sich für die Formel $C_{18}H_{12}N_2O_2$ berechnen, vollkommen übereinstimmen:

I	0·2721 Grm. Substanz gaben	0·7468 Grm. Kohlensäure und
		0·1018 Grm. Wasser,
II	0·2645 Grm. Substanz gaben	0·7279 Grm. Kohlensäure und
		0·1004 Grm. Wasser.
III	0·2610 Grm. Substanz gaben	22·5 Ccm. Stickstoff bei $15\cdot3^\circ$ C. und
		756·8 Mm.

In 100 Theilen

	I	II	III	$C_{18}H_{12}N_2O_2$
C	74·85	75·05	—	75·00
H	4·16	4·21	—	4·17
N	—	—	10·04	9·73

Das α -Dioxydichinolyll liefert mit Säuren und mit Basen leicht zersetzliche Verbindungen. Die Untersuchung derselben hat die Richtigkeit der gegebenen Formel bestätigt. Das Oxyproduct verbindet sich sowohl mit 1 als mit 2 Molekülen Säuren.

Salzsäure-Verbindungen. Wird das Dioxychinolyll in concentrirter kochender Salzsäure gelöst (hiezü ist eine bedeutende Quantität der Säure nothwendig), so scheidet sich beim Abkühlen der Lösung eine Verbindung in kleinen zarten, hellgelb gefärbten Nadeln ab, welche auf einem Saugfilter gesammelt von den letzten Mutterlaugen durch Absaugen auf einer porösen Platte getrennt werden müssen. Durch Wasser wird die Substanz zerlegt;

theilweise tritt auch Zerlegung beim Erhitzen ein. Die Verbindung, welche 2 Moleküle Salzsäure enthält, schwärzt sich bei 285° und schmilzt bei 290°—292°. Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz ergab die folgenden Resultate:

I 0·3209 Grm. Substanz gaben 0·7016 Grm. Kohlensäure und 0·1146 Grm. Wasser.

II 0·2572 Grm. Substanz gaben 0·2077 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen		
I	II	$C_{18}H_{12}N_2O_2 + 2HCl$
C 59·62	—	59·83
H 3·97	—	3·88
Cl —	19·97	19·67

Wenn das Dioxydichinolyl in siedendem Wasser vertheilt wird und so lange Salzsäure tropfenweise hinzugeben wird, bis alles gelöst ist, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung eine Verbindung ab, welche aus feinen, glänzenden, verfilzten, gelben Nadeln besteht, welche nur 1 Molekül Salzsäure enthalten. Die Lösung dieser Verbindung gibt mit Eisenchlorid eine schmutzig grüne Reaction. Eine Chlorbestimmung in der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0·3769 Grm. Substanz gaben 0·1683 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen	$C_{18}H_{12}N_2O_2 + HCl$
Cl 11·04	10·93

Platindoppelverbindung des salzsauren α -Dioxydichinolyls. Dieselbe wird in Form kleiner, röthlichgelb gefärbter Krystallblättchen erhalten, wenn man zu der Lösung des Oxyproductes in concentrirter Salzsäure Platinchlorid zugibt. Die Platindoppelverbindung ist sehr zersetzlich und wird schon durch feuchte Luft theilweise zerlegt.

Eine Platinbestimmung in der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz ergab:

0·5074 Grm. Substanz gaben 0·1406 Grm. Platin.

In 100 Theilen	$C_{18}H_{12}N_2O_2 + 2HCl + PtCl_4$
Pt 27·71	27·87

Wie aus dem α -Oxydichinolyll leicht ein Acetylproduct gewonnen werden kann, so wird auch durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das α -Dioxy $Py\alpha-Py\alpha$ Dichinolyll ein Acetylproduct gewonnen, welches einen weiteren Beleg für die Richtigkeit der gegebenen Formel abgibt.

Die Darstellung und Reinigung desselben wurde in der früher angegebenen Weise ausgeführt. Es stellt im reinsten Zustande farblose, glänzende, schön krystallisirte Krystallkörner dar, welche in Alkohol, Äther, Aceton, Essigäther schon in der Kälte, leichter noch beim Erwärmen löslich sind. Das Acetylproduct schmilzt bei 169—170° (uncorr.), es ist nicht unzersetzflüchtig und wird durch Säuren und Alkalien in seine Bestandtheile zerlegt.

Besonders schöne Krystalle der Verbindung können erhalten werden, wenn eine Lösung derselben in einem Gemisch von Aceton und Alkohol oder Äther-Alkohol bei niederer Temperatur langsam abdunsten gelassen wird. Herr Dr. Brezina hatte die Güte eine krystallographische Bestimmung derselben vorzunehmen, über welche er Folgendes mittheilt:

Krystallsystem: rhomboedrisch

Elemente: $\xi = 104^\circ 26 \cdot 3'$

Formen: $r(100) a(10\bar{1})$

Winkel:

F l ä c h e n		Rechnung	Messung
$r.r'$	(100) (010)	70° 36'	70° 38·7'
$r.a$	(100) (10 $\bar{1}$)	54 42	54 43·3

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben folgende Werthe:

- I 0·2903 Grm. Substanz gaben 0·7513 Grm. Kohlensäure und 0·1136 Grm. Wasser.
 II 0·3245 Grm. Substanz gaben 22 Ccm. Stickstoff bei 19° C. und 749·5 Mm.

In 100 Theilen		
I	II	$C_{18}H_{10}N_2 \cdot O \cdot C_2H_5O_{1/2}$
C 70·58	—	70·96
H 4·35	—	4·30
N —	7·68	7·52

(*Pyz—Pyz*) Dichinolyl- β -Disulfosäure.

Diese Verbindung ist in Wasser leicht löslich und kann deshalb aus den Bleifällungen *E* durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff abgeschieden werden. Man erhält so eine lichtgelb gefärbte Lösung, die mit Thierkohle entfärbt die Säure nach dem Eindampfen in Form einer gelblich gefärbten, glasigen Masse hinterlässt. Die Säure kann indess auch krystallisirt erhalten werden, wenn eine concentrirte Lösung derselben während mehrerer Wochen ruhig stehen gelassen wird; sie bildet dann kleine, kugelige Krystalldrusen, welche aus feinen, glanzlosen Nadeln bestehen. Wir haben auch diese Säure nicht analysirt, sondern durch die Untersuchung des Kali- und Kupfersalzes die Formel festgestellt.

Kalisalz wurde durch genaues Absättigen einer Lösung der Säure mit Kali hergestellt. Gereinigt wurde die Verbindung in der Weise, dass die, durch Abdampfen und Trocknen gewonnene Salzmasse mit 95procentigem Alkohol in der Siedehitze extrahirt wurde. Beim Abkühlen der Lösung oder auch bei Zugabe von absolutem Alkohol fällt das Kalisalz in Form eines weissen, mikrokrystallinischen Pulvers aus, welches ungemein leicht in Wasser löslich ist und bei 120° getrocknet der Analyse unterworfen die folgenden Zahlen lieferte:

I 0·3671 Grm. Substanz gaben 0·1302 Grm. schwefelsaures Kali.
 II 0·3849 „ „ „ 0·3704 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen		
I	II	$C_{18}H_{10}N_2(SKO_3)_2$
K 15·92	—	15·88
S —	13·21	13 00

Kupersalz. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und wird als amorpher, lichtbläulichgrün gefärbter Niederschlag erhalten, wenn die Lösung der freien Säure mit Kupfercarbonat in der Siedehitze abgesättigt und nach dem Filtriren mit absolutem Alkohol gefällt wird.

Das bei 120° getrocknete Salz gab bei der Analyse:

- I. 0·5174 Grm. Substanz gaben 0·5034 Grm. schwefelsauren Baryt.
 II. 0·6282 „ „ „ 0·1063 „ Kupfersulfür.

In 100 Theilen

	I	II	$C_{18}H_{10}N_2(S_2CuO_6)$
S	13·36	—	13·40
Cu	—	13·51	13·29

Einwirkung von Ätzkali auf die *Pyx*—*Pyx*-Dichinoly- β -Disulfosäure.

Hiebei entsteht ein Dioxyproduct, welches wir als β -Dioxy- (*Pyx*—*Pyx*)-Dichinolyl bezeichnen. Die Darstellung muss in der wie früher angegebenen Weise vorgenommen werden, nur ist zu bemerken, dass die Reaction schon bei niedrigerer Temperatur beginnt und sich auch unter 220° vollendet. Zweckmässig ist es, die Temperatur der Schmelze nie über 210° steigen zu lassen.

Das durch Kohlensäure aus der alkalischen Lösung abgetrennte β -Dioxydichinolyl wird aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, weil es in Xylol nahezu unlöslich ist. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich in feinen wolligen Nadeln aus, die, um völlig rein zu werden, mehrmals umkrystallisirt werden müssen.

Das β -Dioxydichinolyl stellt im reinsten Zustande eine glanzlose, weisse, feinkrystallinische Masse dar, welche in siedendem Alkohol schwer löslich ist. In Äther, Benzol, Xylol, Chloroform ist es selbst in der Hitze nur in äusserst kleinen Quantitäten löslich. Eisessig, verdünnte Säuren und Alkalien nehmen die Verbindung leicht und mit intensiv gelber Farbe auf. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz, verflüchtigt sich theilweise, während der grösste Theil vollständig zersetzt wird. Der Schmelzpunkt liegt über 305° C. Nicht vollständig gereinigte Partien besitzen einen niedrigeren um 300° liegenden Schmelzpunkt. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

- I. 0·2621 Grm. Substanz gaben 0·7206 Grm. Kohlensäure und 0·0963 Grm. Wasser.
 II. 0·2462 Grm. Substanz gaben 21·5 Ccm. Stickstoff bei 22° C. und 753·3 Mm.

In 100 Theilen			
	I	II	$C_{18}H_{12}N_2O_2$
C	74.98	—	75.00
H	4.08	—	4.16
N	—	9.80	9.73

Das β -Dioxydichinolyl liefert ebenfalls mit Säuren und Alkalien Verbindungen; wir haben jedoch nur zur Controle für die Richtigkeit der Formel das Acetylproduct hergestellt.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das β -Dioxy- (*Py* α —*Py* α)-Dichinolyl.

Die Darstellung wurde wie früher angegeben vorgenommen. Die Reindarstellung gelingt am leichtesten durch wiederholtes Umkrystallisiren des Rohproductes aus Essigäther, in welchem das Acetylproduct in der Siedehitze leicht löslich ist und beim Erkalten in glänzenden, farblosen Krystallblättchen ausfällt, welche dem rhombischen System anzugehören scheinen. Die Acetylverbindung ist auch in Alkohol, etwas schwieriger in Äther löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 216°. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab die folgenden Resultate:

- I. 0.2745 Grm. Substanz gaben 0.7146 Grm. Kohlensäure und 0.1076 Grm. Wasser.
 II. 0.3448 Grm. Substanz gaben 24 Ccm. Stickstoff bei 24° C. und 751.6 Mm.

In 100 Theilen			
	I	II	$C_{18}H_{10}N_2(OC_2H_3O)_2$
C	70.99	—	70.96
H	4.35	—	4.30
N	—	7.71	7.52

Die gleichzeitige Entstehung der Isomeren α - und β -Dichinolyldisulfosäuren lässt die Annahme nicht unmöglich erscheinen, dass beim Erhitzen auf 190° C. der Disulfosäuren eine Verschiebung der Gruppen im Molekül stattgefunden hat, denn wie bekannt wird die α -(Ortho-)Sulfocinchoninsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf hohe Temperatur in die β -(Para-)Sulfo-

cinchoninsäure verwandelt. Eine solche Wanderung kann in dem vorliegenden Falle entweder mit den SHO_3 -Resten vor sich gegangen sein, oder es kann eine Verschiebung der Bindungsstelle der Chinolylreste im Dichinolyl erfolgt sein. Im letzteren Falle war aus einem der beiden Dioxyproducte ein neues Dichinolyl zu erwarten, wenn dasselbe über Zinkstaub destillirt wird.

Wir haben zu diesem Ende das α -Dioxy-, das β -Dioxy- und auch das α -Oxydichinolyl der Destillation mit Zinkstaub unterworfen, haben aber in allen Fällen das beschriebene *Pyx—Pyx*-Dichinolyl zurückgehalten, welches wir an seinen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Krystallgestalt und Verhalten gegen Jodmethyl) leicht erkannt haben. Die Resultate dieser Versuche zeigen, dass eine Verschiebung der Bindestelle der beiden Chinolylreste nicht eingetreten war.

Dass eine Wanderung aber erfolgt, haben wir beobachten können, als wir die α -Disulfosäure mit Vitriolöl auf 280° erhitzt haben, weil hiebei fast die ganze Menge der α - in die β -Disulfosäure übergegangen war.

Demzufolge scheint es; dass zwischen den beiden Sulfosäuren des Dichinolyls eine ähnliche Beziehung obwaltet wie zwischen der α - und β -Sulfocinchoninsäure.

Unter dieser Annahme und unter der Voraussetzung, dass die Schwefelsäure in analoger Weise auf das Dichinolyl wie auf das Chinolin und die Cinchoninsäure wirkt, müsste die α -Säure als *Pyx—Pyx*-Dichinolyl-Di-(ortho-)Sulfosäure, die β -Säure hingegen als die *Pyx—Pyx*-Dichinolyl-Di-(para-)Sulfosäure zu bezeichnen sein.

Die grosse Menge von Dichinolyl, die wir zur Untersuchung der in dieser Abhandlung beschriebenen Derivate, sowie zur Herstellung der Oxydationsproducte benöthigt haben, hat es wünschenswerth gemacht, die ziemlich complicirte Gewinnungsmethode des Dichinolyls, die der Eine von uns beschrieben hat, zu vereinfachen. Es ist uns in der That gelungen, aus dem Chinolin 30—40 Procent Dichinolyl zu erhalten, wenn man in der folgenden Weise verfährt:

In 1 Kilo vollständig gereinigtes und getrocknetes Chinolin werden 80 Gm. Natrium eingetragen. Das Erhitzen wird nicht, wie früher angegeben, auf 190° vorgenommen, sondern anfänglich nur im Wasserbade ausgeführt. Dabei steigt die Temperatur des Kolbeninhaltes auf 105—106° C., das Natrium schmilzt, das Chinolin färbt sich anfänglich dunkelgelb, später rothviolett und wird immer dickflüssiger. Wenn so 5—6 Stunden erhitzt wurde, sinkt die Temperatur der Reactionsmasse auf 100° herab. Nun wird der Kolben in ein Ölbad übertragen und dort ganz allmählich höher erhitzt, mit der Vorsicht, dass die Temperatur nach ungefähr 6 Stunden nicht höher als bis 160° gestiegen ist; der Kolbeninhalt erstarrt nach dem Abkühlen zu einem festen Brei, in welchem eine grosse Menge von Krystallen abgeschieden sind.

Dieser Brei wird mit absolutem Äther aufgeweicht. Der Äther löst das unzersetzte Chinolin, einen kleinen Theil des Dichinolyls und die neben diesem entstehenden Producte. Die aufgeweichte Masse giesst man, um die Natriumkugeln zurückzuhalten durch ein weitmaschiges Sieb, wäscht sie mit Äther ab, und sammelt nun das im Äther ungelöste (*A*) auf einem Saugfilter. Die ablaufende Flüssigkeit, welche eine rothgelbe Farbe besitzt, wird vom Äther befreit und hinterlässt ein dickflüssiges dunkelbraungelb gefärbtes nach Chinolin riechendes Öl (*B*).

A stellt eine lichviolettbraun gefärbte krystallinische Masse dar, die ziemlich begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, weil sie eine bedeutende Menge Natron enthält. Sie wird, nachdem der Äther durch Liegen an der Luft verflüchtigt ist, in Wasser vertheilt, dann filtrirt, gut gewaschen und getrocknet und ist rohes Dichinolyl, welches weiter gereinigt wird im Vereine mit dem aus *B* zu gewinnenden Theil.

Von *B* wird durch Destillation ein bis 310° übergehendes Product *C* abgetrennt; bei dieser Temperatur nämlich wird die Destillation unterbrochen. Der Retorteninhalte erstarrt nach dem Abkühlen zu einer rubinrothen harzigen Masse, die mit einer grösseren Menge Äther übergossen an einem kühlen Orte längere Zeit stehn gelassen wird. Hiedurch bilden sich reichliche Krystallabscheidungen von Dichinolyl, welche, sobald alles Harz gelöst ist, auf einem Filter gesammelt, mit Äther gewaschen und dann mit (*B*) vereint weiter gereinigt werden. Die ätherische, vom

Dichinolyll getrennte Lösung liefert beim allmöglichen Abdunsten des Äthers noch eine kleine Quantität der Base. Der grösste Theil aber bildet eine harzige, gelbrothe Masse, aus welcher charakterisirbare Producte vorläufig nicht dargestellt werden könnten. Aus 1 Kilo Chinolin haben wir circa 250 Grm. dieses Harzes erhalten.

B wird zunächst aus Alkohol umkrystallisirt, hierauf in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit heissem Wasser verdünnt, und mit kleinen Quantitäten Chromsäure oxydirt. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit wird derselben eine concentrirte Lösung der Chromsäure zugegeben; dadurch scheidet sich die Chromsäureverbindung des Dichinolylls krystallinisch aus, welche sich durch ihre Schwerlöslichkeit auszeichnet. Das gut gewaschene Chromat wird hierauf in Wasser vertheilt und durch Sodalösung zersetzt. Es entsteht nun eine Abscheidung von fast weissem Dichinolyll, welche nur noch zweimal aus Alkohol unter Anwendung von etwas Thierkohle umkrystallisirt zu werden braucht, um völlig farblos und rein zu werden. Man erhält aus einem Kilo Chinolin im ungünstigsten Falle 300, im günstigsten 400 Grm. der Base.

Der destillirbare Theil *C* wird durch längeres Erhitzen auf 100° im Wasserstoffstrom getrocknet (das Gewicht beträgt nach dem Trocknen 350—450 Grm.) und hierauf systematisch fractionirt. Durch oftmalige Wiederholung dieser Operation kann (*C*) in zwei Bestandtheile zerlegt werden, wenn man von einer verhältnissmässig kleinen Quantität sehr hoch siedender Producte absieht. Die Siedepunkte der beiden Fractionen liegen bei 229 bis 232 und bei 236—240° C. Letztere ist nach den Analysen und den Reactionen als Chinolin anzusprechen.

0·2773 Grm. Substanz gaben 0·8495 Grm. Kohlensäure und 0·1398 Grm. Wasser.

	In 100 Theilen	$\underbrace{C_9H_7N}$
C	83·55	83·72
H	5·60	5·42

Dass dieser Theil wirklich Chinolin ist, geht auch daraus hervor, dass er bei der Einwirkung von Natrium wieder das *Pyα—Pyα*-Dichinolyll liefert.

Die zweite zwischen 229 und 232° C. siedende Fraction, die ihrer Menge nach wesentlich grösser ist als die andere, gab bei

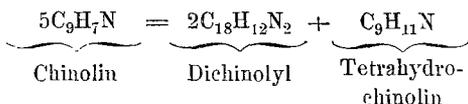
der Analyse Zahlen, welche mit den für Tetrahydrochinolin gerechneten vollkommen übereinstimmen.

0·2179 Grm. Substanz gaben 0·6501 Grm. Kohlensäure und 0·1615 Grm. Wasser.

	In 100 Theilen	$C_9H_{11}N$
C	81·37	81·20
H	8·23	8·27

Die Identität dieser Substanz mit Tetrahydrochinolin haben wir auch durch den Vergleich des Jodmethyl-Additionsproductes und des Nitroproductes festgestellt. An diesen Körpern haben wir alle die Eigenschaften beobachten können, die Königs als charakteristisch hervorhebt.

Die Bildung des Tetrahydrochinolins bei der Einwirkung von Natrium auf Chinolin lässt vermuthen, dass die Bildung des Dichinolyls hauptsächlich im Sinne der Gleichung



verläuft und es gewinnt den Anschein, als wenn die Condensation lediglich durch die Gegenwart des Natriums bedingt würde. In der That ist es uns nicht gelungen, ein Chinolinnatrium zu isoliren, dass aber eine gewisse Menge Natrium aufgenommen und verbraucht wird, findet in der Thatsache, dass das Tetrahydrochinolin energisch auf dieses Metall einwirkt und eine sehr zersetzliche Verbindung mit demselben liefert, ausreichende Erklärung.

Das *Pyz—Pyz*-Dichinolyl besitzt auch die Eigenschaft, mit dem Tetrahydrochinolin eine krystallinische Doppelverbindung einzugehen, welche sich durch ihre intensiv gelbe Farbe besonders auszeichnet. Die Rohausscheidung *B* enthält namhafte Quantitäten dieser Substanz und deshalb ist es nothwendig, die Oxydation mit Chromsäure durchzuführen, weil die Doppelverbindung hierbei zerstört wird.

Das Tetrahydrochinolin-Dichinolyl ist inzwischen kaum von constanter Zusammensetzung zu erhalten, weil beim Reinigen

theilweise Zersetzung eintritt. Deswegen schwankt auch der Schmelzpunkt zwischen 120° und 142° . Durch Salzsäure wird sie intensiv roth gefärbt, wird aber zum grössten Theil zersetzt. Wir haben eine Analyse dieser Doppelverbindung nicht ausgeführt.

Fasst man die Resultate der vorstehenden Untersuchung zusammen, so ergibt sich:

1. Durch die Einwirkung eines Gemisches von Vitriolöl und Schwefelsäureanhydrid auf das *Py* α —*Py* α -Dichinolyl entstehen die

Py α —*Py* α -Dichinolyl- α -Monosulfosäure,

Py α —*Py* α -Dichinolyl- α -Disulfosäure,

Py α —*Py* α -Dichinolyl- β -Disulfosäure.

2. Durch die Auswechslung der —SHO₃-Reste in den Sulfosäuren durch die OH-Gruppe werden Oxyproducte des Dichinolyls gebildet, welche als

α -Oxy - (*Py* α —*Py* α -)Dichinolyl,

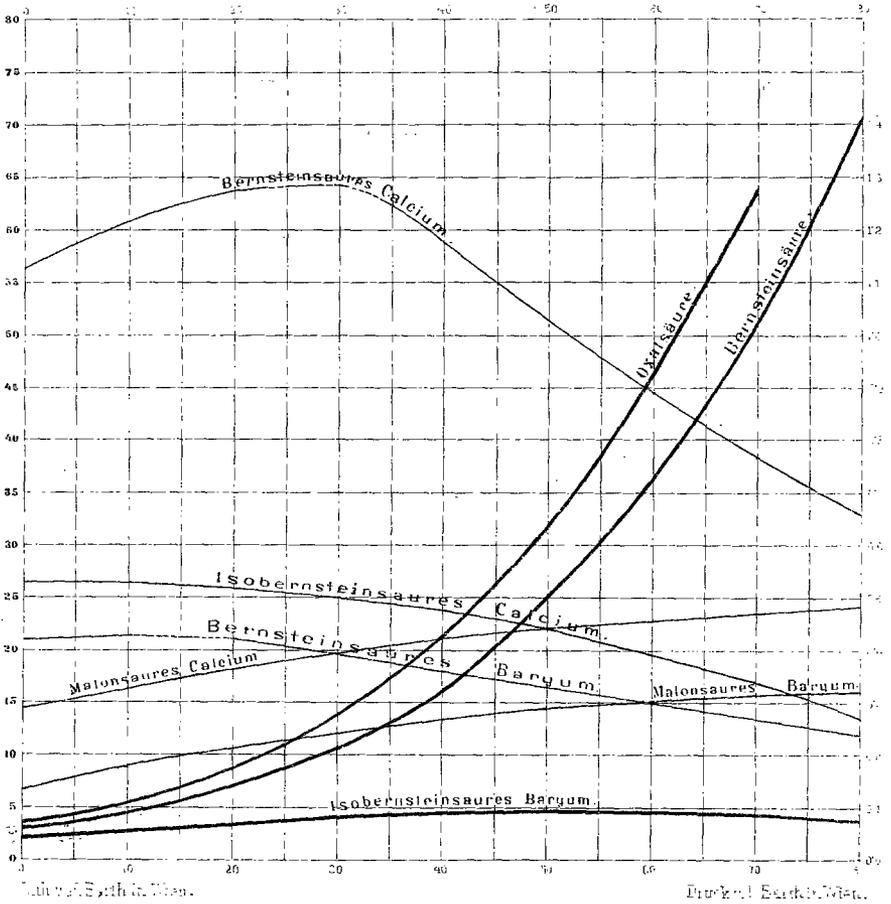
α -Dioxy-(*Py* α —*Py* α -)Dichinolyl,

β -Dioxy-(*Py* α —*Py* α -)Dichinolyl

zu bezeichnen sind.

3. Ist es in hohem Grade wahrscheinlich, dass der Eintritt der Sulfogruppe, beziehungsweise der OH-Gruppe im Dichinolyl im Benzolkerne erfolgt.

Z.N. Miezynski : Löslichkeit einiger Säuren u. Salze im Wasser u.s.w.



o In d. Tafel sind die Löslichkeitszahlen für das Isobernsteinsäure Barium, Oxalsäure und Weinsäure auf der linken, diejenigen für alle übrigen Salze auf der rechten Seite aufgetragen.