

Zur Kenntniss des Claus'schen Dichinolins.

Von G. Jellinek.

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

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

Mit dem Namen Dichinolin bezeichnet Ad. Claus¹ eine Verbindung, welche er durch die Einwirkung von Anilin auf salzsaures Chinolin erhalten hat. Dieselbe ist nach seiner Ansicht identisch mit jener Base, welche Williams² aus Chinolin mittelst Natriums dargestellt hat und demnach nach der Formel $C_{18}H_{14}N_2$ zusammengesetzt.

Später veröffentlicht A. du Mesnil³ eine längere Abhandlung über diese aus Anilin und salzsaurem Chinolin gewonnene Substanz, in welcher er die angegebene Formel durch die Untersuchung einer Anzahl von Verbindungen feststellt und durch die Oxydation, bei welcher er eine Dipyridintetracarbonsäure ($C_{14}H_{10}N_2O_8$) erhielt, den Nachweis liefert, dass die Condensation der beiden Chinolinkerne im Pyridinring erfolgt. Hingegen zieht du Mesnil die Behauptung, dass das Claus'sche Dichinolin mit der aus Chinolin und Natrium entstehenden Verbindung identisch ist, zurück, da in einer von Weidel⁴ veröffentlichten Untersuchung der Nachweis erbracht ist, dass letztere Substanz die Zusammensetzung $C_{18}H_{12}N_2$ besitzt. Die Beschreibung, die Claus sowohl als auch du Mesnil von ihrem Präparate geben, erinnert in der That an jene, welche Weidel von seinem ungereinigten α Dichinolin gibt. Es schien nicht ganz unmöglich, dass das Claus'sche Dichinolin auch nach der Formel $C_{18}H_{12}N_2$ zusammengesetzt sei, und deswegen habe ich

¹ Berl. Ber. XIV. 1939.

² Chem. News. 43, 145.

³ Inaugural-Dissertation Freiburg i. B. 1882.

⁴ Monatsheft für Chemie II. 491.

es unternommen, eine grössere Quantität desselben herzustellen, um die Richtigkeit der von Claus und du Mesnil angegebenen Formel zu prüfen.

Zunächst habe ich die Base conform den Angaben von Claus und du Mesnil dargestellt und bin in gar keiner Weise von den gegebenen Vorschriften abgewichen, habe auch wirklich nach dem fractionirten Fällen eine Base gewonnen, die einen Schmelzpunkt von circa 120° zeigte und alle die äusseren Eigenschaften, die Claus und du Mesnil angeben, besass.

Eine genauere Betrachtung dieses Körpers liess dessen Homogenität ausserordentlich fraglich erscheinen. Ich sah mich daher veranlasst, trotz der unzweifelhaft eintretenden Verluste eine Reinigung des Körpers vorzunehmen. In der That habe ich sowohl durch oftmaliges Umkrystallisiren der Base aus Alkohol und Xylol, als auch durch Abscheidung derselben aus dem zu wiederholten Malen aus Wasser umkrystallisirten salzsauren Salze eine beträchtliche Erhöhung des Schmelzpunktes erzielt, wobei sich gleichzeitig die Luftempfindlichkeit der Verbindung stetig verminderte; die so gereinigte Base ist destillationsfähig und erstarrt krystallinisch, welch' letztere Eigenschaft bei unreineren Partien nicht zu beobachten ist. Wird das Umkrystallisiren so lange fortgesetzt, bis keine Veränderung des Schmelzpunktes mehr wahrnehmbar ist, dann kann man an der Substanz auch fast keine jener Eigenschaften finden, welche Claus und du Mesnil ihr beilegen.

Die vollständig reine Verbindung, die, wie ich gleich vorausschicken will, nicht die Zusammensetzung eines Dichinolins ($C_{18}H_{14}N_2$) besitzt, sondern als Amidophenylechinolin ($C_{15}H_{12}N_2$) anzusprechen ist, stellt ein Aggregat von matten, gelblichweissen Nadeln dar, welche in kaltem Wasser fast unlöslich sind, dagegen leicht von Benzol, Xylol, Äther, Alkohol, Chloroform aufgenommen werden. Lösungen der Base in diesen Körpern scheiden sie in schön krystallisirten Drusen ab (bei dem nicht genügend gereinigten Präparat zeigt sich die von Claus und du Mesnil angegebene Eigenschaft, nämlich eine Abscheidung desselben aus den erwähnten Lösungen, nämlich eine Abscheidung desselben aus den erwähnten Lösungen in Form eines Firnisses). Die Substanz ist in nicht unerheblicher Quantität in siedendem Wasser löslich. Aus dieser Lösung kann die Base in besonders reiner

Form erhalten werden, und zwar scheidet sie sich beim Erkalten der ersteren in haarfeinen, verfilzten, farblosen Nadeln ab. Der Schmelzpunkt der vollständig reinen Verbindung liegt bei $136\frac{1}{2}^{\circ}$ C. (uncorr.). Über diese Temperatur erhitzt verflüchtigt sich die Base ohne Zersetzung zu erleiden.

Die Analyse der getrockneten Verbindung ergab:

- I. 0.2332 Grm. Substanz gaben 0.7014 Grm. Kohlensäure und 0.1182 Grm. Wasser.
 II. 0.2342 Grm. Substanz gaben 0.7034 Grm. Kohlensäure und 0.1170 Grm. Wasser.
 III. 0.1473 Grm. Substanz gaben 16.9 C. C. Stickstoff bei 16.8° C. und 744.5 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III
C	82.02%	81.91%	—
H	5.63%	5.55%	—
N	—	—	13.05%

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{15}H_{12}N_2$, die Werthe verlangt, welche eine wesentliche Differenz im Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt gegen die Claus'sche Formel zeigen, wie die folgende Zusammenstellung ausweist:

	$C_{15}H_{12}N_2$	$C_{18}H_{14}N_2$	Gefunden im Mittel
C	81.82%	83.72%	81.96%
H	5.45%	5.42%	5.59%
N	12.73%	10.86%	13.05%

Die Richtigkeit der gegebenen Formel habe ich durch die Bestimmung der Dampfdichte controlirt. Dieselbe wurde nach der bekannten von Victor Meyer¹ angegebenen Methode ausgeführt.

Die Resultate waren:

Gewicht der Substanz (*S*) — 0.0587 Grm.

Temperatur des Wassers im Cylinder (*t*) — 25.5° C.

Reducirter Barometerstand (*B*) — 747.7 Mm.

Gemessenes Luftvolumen (*V*) — 6.8 C. C.

¹ Berl. Ber. XI. 2256.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Dampfdichte (d) nach den von V. Meyer gegebenen Formeln: ¹

$$d = 7.67 \qquad \underbrace{\text{Berechnet}}_{d = 7.62}$$

Das dieser Dampfdichte entsprechende Molekulargewicht beträgt:

$$M = 221.8 \qquad \underbrace{C_{15}H_{12}N_2}_{M = 220} \qquad \underbrace{C_{18}H_{14}M_2}_{M = 258}$$

Nach den Analysen und der Dampfdichte ist die durch die Einwirkung von Anilin auf salzsaures Chinolin entstehende Base als nach der Formel $C_{15}H_{12}N_2$ zusammengesetzt zu betrachten und dürfte wohl als ein Amidophenylchinolin anzusprechen sein. Für diese Zusammensetzung spricht denn auch diejenige des salzsauren Salzes und der Additionsverbindung mit Jodmethyl.

Salzsaures Amidophenylchinolin.

Reines Amidophenylchinolin färbt sich beim Zusammenbringen mit concentrirter Salzsäure vorübergehend röthlichgelb und löst sich beim Erwärmen in der Säure auf. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten derselben farblose Krystalldrusen ab, welche aus äusserst feinen Nadeln bestehen, die einen schwachen Seidenglanz besitzen. Die Verbindung wird durch Wasser, offenbar weil dasselbe eine partielle Zersetzung bewirkt, gelblichroth gefärbt; ebenso tritt auch eine Verfärbung bei längerem Liegen an der Luft ein in Folge der Anziehung von Feuchtigkeit durch die äusserst hygroskopische Verbindung.

Die Chlorbestimmung der bei 100° getrockneten Verbindung lieferte Werthe, welche beweisen, dass das Amidophenylchinolin sich mit 2 Molekülen Salzsäure verbindet.

0.28 Grm. Substanz ergaben 0.2743 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

$$\begin{array}{ccc} Cl \dots\dots 24.21\% & \underbrace{C_{15}H_{12}N_2 + 2HCl}_{24.23\%} & \underbrace{C_{18}H_{14}N_2 + 2HCl}_{21.45\%} \end{array}$$

¹ Berl. Ber. XI. 2252.

Das Amidophenylechinolin scheint auch eine Verbindung mit einem Molekül Salzsäure einzugehen, welche eine rothgelbe Farbe besitzt.

Platindoppelverbindung des Amidophenylechinolins.

Wird die siedend heisse Lösung des Amidophenylechinolins in concentrirter Salzsäure mit concentrirter Platinchloridsolution versetzt, so scheidet sich beim Abkühlen der Flüssigkeit ein prächtig krystallisirtes Platindoppelsalz ab. Die Krystalle werden durch Absaugen von der Lauge getrennt und durch Waschen mit concentrirter Salzsäure vom Überschuss des Platinchlorides befreit.

Die Verbindung stellt nach dem Trocknen ein Aggregat von schwach glänzenden isobellgelben Krystallplättchen dar, die durch Wasser zersetzt werden.

Die Chlor- und Platinbestimmung der bei 120° getrockneten Substanz ergab:

I. 0.3114 Grm. Substanz gaben 0.4196 Chlorsilber.

II. 0.4480 „ „ „ 0.1362 Platin.

In 100 Theilen:

	I	II	$\frac{C_{15}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4}{}$	$\frac{C_{18}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4}{}$
Cl.	33.33%	—	33.84%	31.83%
Pt.	—	30.40%	30.88%	29.15%

Jodmethyl-Additionsproduct des Amidophenylechinolins.

Diese Verbindung erhielt ich durch mehrstündiges Erhitzen von Amidophenylechinolin mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Glasrohre bei 100° C. Die Reinigung erfolgte durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol.

Die so gereinigte Verbindung bildet ein Aggregat von rothgelben mikroskopischen Nadeln; dieselbe ist im Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol und schmilzt unter allmählicher Zersetzung gegen 220°.

Aus den bei der Jodbestimmung erhaltenen Zahlen geht hervor, dass das Molekül des Amidophenylechinolins sich mit einem Molekül Jodmethyl verbindet.

0.2561 Grm. Substanz gaben 0.1635 Jodsilber.

In 100 Theilen:

$$\text{J. } 34.50\% \quad \underbrace{\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2 + \text{JCH}_3}_{34.89} \quad \underbrace{\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2 + \text{JCH}_3}_{31.67}$$

Das Amidophenylchinolin, welches durch die Einwirkung von Anilin auf salzsaures Chinolin gebildet wird, ist nicht identisch mit jenem Amidophenylchinolin, welches von W. v. Miller und F. Kinkelin¹ aus dem Phenylchinolin dargestellt wurde und als Metaamidophenylchinolin erkannt worden ist, denn diese Verbindung schmilzt bei 120°, während die von mir dargestellte sich erst bei 136½° C. verflüssigt, ferner scheidet sich das Platindoppelsalz ersterer Substanz als harziger Niederschlag ab, der erst bei längerem Erhitzen krystallinisch wird, während das Platindoppelsalz der letzteren sich gleich in prächtig krystallisirten Blättchen ausscheidet.

Um zu erfahren, in welcher Weise die Vereinigung des Chinolin- und Phenylaminrestes erfolgt ist, habe ich Oxydationsversuche ausgeführt. Dieselben waren zwar schon viel früher von Claus und du Mesnil angestellt. Diese beiden Forscher haben geglaubt, hiebei eine Dipyridintetracarbonsäure erhalten zu haben. Wie ich jedoch im Vorstehenden gezeigt habe, besitzt das Reactionsproduct zwischen Anilin und salzsaurem Chinolin nicht die Zusammensetzung C₁₈H₁₄N₂, sondern die Formel C₁₅H₁₂N₂, aus welcher aber ein Dipyridil- oder Dipyridinderivat bei der Oxydation wohl nicht zu erwarten ist. Schon aus diesem Grunde erschien es mir nothwendig, die betreffenden Versuche zu wiederholen.

In der That hat es sich gezeigt, dass bei der Oxydation des Amidophenylchinolins mit übermangansaurem Kali weder eine Dipyridil- noch eine Dipyridincarbonsäure entsteht, sondern, dass hierbei drei Säuren erzeugt werden, welche, so lange sie nicht getrennt sind, die äusseren Eigenschaften des Oxydationsproductes besitzen, welches du Mesnil beschreibt.

¹ Berl. Ber. XVIII. 1904.

Die eine der gebildeten Säuren ist im Wasser fast unlöslich, hingegen wird sie von Äther aufgenommen; sie ist auch in Wasser, welches mit Mineralsäuren angesäuert ist, löslich.

Die beiden anderen Säuren sind in heissem Wasser, so wie verdünnter Salzsäure löslich und können, weil die eine in diesen Lösungsmitteln etwas leichter löslich ist als die andere, durch fractionirte Krystallisation getrennt werden. Die beiden Säuren sind ausgezeichnet durch eine rothe Reaction, welche sie mit Eisenvitriollösung geben und durch die Eigenschaft, dass sie beim Erhitzen mit Kalk reichlich Pyridin liefern.

Die eine der beiden Säuren ist höchst wahrscheinlicher Weise Chinolinsäure, da Schmelzpunkt (224°) und Eigenschaften übereinstimmen.

Leider hat mir die Quantität der Säure, welche ich nach dem Reinigen erübrigte, nicht erlaubt, eine Verbrennung auszuführen.

Die Ausbeute an dem Säuregemisch bei der Oxydation ist wie auch du Mesnil beobachtete, eine geringe und die Trennung schmälerte die Ausbeute derart, dass eine nähere Untersuchung nicht vorgenommen werden konnte. Spätere Versuche müssten hier anknüpfen, und durch diese würde dann auch die Constitution des Amidophenylchinolins endgiltig festgestellt werden können.

Die Darstellung des Amidophenylchinolin nach der von Claus und du Mesnil angegebenen Methode ist mit grossen Schwierigkeiten, bedeutendem Zeit- und Substanzverlust verbunden, letzterer hervorgehend aus dem Umstande, dass bei der von Claus und du Mesnil vorgenommenen Trennung der Base von dem gleichzeitig mit ihr sich bildenden Harze durch fractionirte Fällung, durch die ausfallenden Harzmassen bedeutende Mengen der Base mitgerissen werden. Ich beobachtete nun, dass die Eigenschaft des Amidophenylchinolins, sich in heissem Wasser zu lösen, in vorzüglicher Weise ausgebeutet werden kann, um die Verbindung verhältnissmässig ausserordentlich rasch im reinsten Zustande zu erhalten.

Das nach dem Abtreiben der im Wasserdampfe flüchtigen Bestandtheile erhaltene braune Harz, aus dem Claus und

du Mesnil durch fractionirte Fällung die Base gewannen, wurde von mir mit grossen Wassermassen wiederholt ausgekocht, unter gleichzeitigem Durchleiten von überhitztem Wasserdampf, um das lästige Stossen zu verhindern, welches durch die am Boden des Gefässes sich ablagernden geschmolzenen Harzmassen verursacht wird. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich die Base in schneeweissen verfilzten Nadeln aus, die, weil noch nicht völlig rein, beim Trocknen gelblich werden. Die eingedampften Laugen enthalten etwas Harz und kaum nennenswerthe Quantitäten der Base. Durch noch einmaliges Umkrystallisiren der so gewonnenen Verbindung aus Wasser oder Xylol erhielt ich das Amidophenylchinolin in vollkommen reinem Zustande.
