

## Ueber die Einwirkung von Chlorschwefel auf Chinolin;

von

A. Edinger und H. Lubberger.

Nachdem, wie aus früheren Versuchen Edinger's hervorgeht, die Anlagerung von Schwefel an Chinolinstickstoff sowohl in Form anorganischer, wie organischer Reste zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht worden war<sup>1)</sup>, lag es nahe, die Einführung des Schwefels auch für Kernwasserstoff des Chinolins zu probiren. Die nachfolgenden Untersuchungen wurden in zweierlei Richtungen ausgeführt, und zwar, wie bereits auf der Naturforscherversammlung in Frankfurt mitgeteilt wurde, ist Chinolin der Einwirkung von  $\text{SCl}_2$  und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  unterworfen worden.

Die hierbei entstehenden Körper habe ich gemeinschaftlich mit Hrn. Lubberger untersucht und ergaben sich dabei folgende Resultate:

### I. Einwirkung von Schwefelbichlorid, $\text{SCl}_2$ , auf Chinolin

- a) im Rohr bei  $180^\circ$ ,
- b) im Kolben bei  $200^\circ$ ,
- c) im Oelbad bei  $135^\circ$ — $140^\circ$ .

Hierbei wurde gefunden, dass sowohl im Rohr, wie im Kolben (bei  $200^\circ$ ) jeweils drei Produkte entstehen, und zwar:

1. eine schwefelhaltige, noch schwach basisch reagirende Verbindung, welche auf 1 Mol. Chinolin 1 Atom Schwefel enthält.

Auf die Constitution dieser Verbindung wird später näher eingegangen werden.

2. ein Monochlorchinolin, wie die genaue Untersuchung ergeben hat, das bisher lang gesuchte  $\beta$ -Chlorchinolin,

3. ein Trichlorchinolin vom Schmelzp.  $186^\circ$ .

Beim Erhitzen von  $\text{SCl}_2$  mit Chinolin im Oelbad bis auf den Siedepunkt von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  wurden nur Halogenprodukte erhalten und keine Schwefelbase.

<sup>1)</sup> Vergl. dies. Journ. [2] 51, 91 ff. Deutsche med. Wochenschrift 1895, Nr. 24: Ein chemischer Beitrag zur Stütze des Princips der Selbstdesinfection. Verhandl. deutscher Naturforscher u. Aerzte 1895, 3, 56.

Es resultirten nämlich nur  $\beta$ -Chlorchinolin und Trichlorchinolin. Diese auffallende Erscheinung gab Veranlassung, auch die Einwirkung von  $S_2Cl_2$  auf Chinolin zu studiren. Die Versuche wurden sowohl im Schliessrohr bei  $180^\circ$ , wie im Kolben auf dem Sandbad bei ca.  $200^\circ$  ausgeführt.

In beiden Fällen gelang es nur die Schwefelbase zu erhalten, von Chlorprodukten konnte nur wenig, meist gar nichts eliminirt werden.

Nach diesen Ergebnissen scheint es nicht unwahrscheinlich, dass bei den Reactionen mit  $SCl_2$  Chlorabgabe unter Bildung von  $S_2Cl_2$  statt hat, und dass dieses Chlor im Entstehungszustand diese merkwürdige Chlorirung hervorruft.

Betrachten wir nunmehr zuerst die Einwirkung von  $S_2Cl_2$  auf Chinolin genauer, da dabei nur ein Produkt entstand, und später diejenige von  $SCl_2$ , bei der die genannten drei Körper sich bilden.

## II. Chinolin und $S_2Cl_2$ .

Beim Vermischen von Chinolin mit  $S_2Cl_2$  in der Kälte tritt keine Reaction und Erwärmung ein. Erhitzt man jedoch ein Gemisch von 1 Vol. Chinolin mit ca. 3 Vol.  $S_2Cl_2$  im offenen oder geschlossenen Gefäss mehrere Stunden auf  $150^\circ$ , so entsteht eine Verbindung, die auf 1 Mol. Chinolin 1 Atom Schwefel enthält.

Diese Verbindung wurde auf folgende Weise in reinem Zustande erhalten.

Das dunkelbraune, zähflüssige, manchmal auch feste Rohprodukt wird mit verdünnter Salzsäure (1:2) so oft ausgekocht, bis die Auszüge nicht mehr deutlich gefärbt sind.

Sind die vereinigten Auszüge stark gefärbt, so setzt man  $\frac{1}{2}$  Vol. Wasser zu, wodurch die färbenden Verunreinigungen gefällt werden. Das Filtrat, oder nur wenig gefärbte Auszüge, werden mit Alkalien soweit neutralisirt, dass eine eben noch schwach saure Reaction bemerkbar bleibt, und der entstehende Niederschlag abgesaugt.

(Im Filtrat sind geringe Mengen salzsauren Chinolins vorhanden, gechlorte oder geschwefelte Chinoline waren bei den im geschlossenen Gefäss vorgenommenen Versuchen nicht, oder nur in sehr geringer Menge nachweisbar. Bei Versuchen im

offenen Kolben, wo 10 Grm. Chinolin mit 25 Ccm.  $S_2Cl_2$  im Oelbad am aufsteigenden Kühler so lange auf  $150^\circ$  erhitzt worden waren, bis der Kolbeninhalt fest war, konnte nur ganz schwache Entwicklung von freiem Chlor wahrgenommen werden, und hatten sich einige Krystalle von salzsaurem Monochlorchinolin im Kolbenhals abgesetzt. Ihre Menge war jedoch gering.)

Der abgesaugte Niederschlag der Schwefelbase wird auf Thontellern getrocknet und dann aus kochendem Eisessig umkrystallisirt. Man erhält dann lange, glänzende Nadeln, die bei  $306^\circ$  schmelzen. Nach der oben beschriebenen Methode im offenen Kolben erhält man aus 10 Grm. Chinolin 4—5 Grm. der reinen Base.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser kochendem Eisessig, Xylol und Naphtalin, ist die Verbindung fast ganz unlöslich.

Aus den Analysen der Base, sowie mehrerer Derivate, ergibt sich, dass der Körper auf 1 Mol. Chinolin 1 Atom Schwefel enthält.

#### Schwefelbestimmung in der Base nach Carius:

1. 0,1424 Grm. gaben 0,2010 Grm.  $BaSO_4$  = 0,0276 Grm. S = 19,4% S.
2. 0,1055 Grm. gaben 0,1535 Grm.  $BaSO_4$  = 0,0210 Grm. S = 19,9% S.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$(C_9H_5N)_2S_2$ :	1.	2.
S	20	19,4	19,9 %.

#### Verbrennung:

0,2276 Grm., bei  $140^\circ$  getrocknet, gaben 0,564 Grm.  $CO_2$  = 0,1538 Grm. C und 0,0746 Grm.  $H_2O$  = 0,00828 Grm.  $H_2$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	67,9	67,57 %
H	3,14	3,6 „

#### Stickstoffbestimmung:

0,1748 Grm. gaben bei  $13^\circ$  u. 752 Mm. Barometerstand 14,4 Ccm. Stickstoff = 0,0168 Grm. Stickstoff = 9,6 %.

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,9	9,6 %.

Die basischen Eigenschaften des Chinolins sind in dieser neuen Verbindung sehr herabgemindert, so dass die Salze mit Mineralsäuren, sogar mit Chromsäure schon von wenig kaltem

Wasser vollständig zersetzt werden. Gegen Wasser beständig sind nur die Halogenalkylate.

### Jodmethylat.

Man erhitzt die Base mit etwas überschüssigem Jodmethyl im Rohr mehrere Stunden auf 150°. Der Röhreninhalt löst sich dann vollständig in kochendem Wasser, aus dem sich beim Erkalten das Additionsprodukt in kleinen, dunkelrothen Krystallen abscheidet.

0,2400 Grm. verloren, bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, 0,0120 Grm.  $H_2O = 5,0\%$   $H_2O$ .

0,2280 Grm. getrockn. Substanz gaben 0,1762 Grm.  $AgJ = 0,0952$  Grm.  $J = 41,75\%$   $J$ .

	Berechnet für $CH_3JC_6H_5NS_2C_6H_5NCH_3J$ :	Gefunden:
J	42	41,45 %.

Berechnet für $2H_2O$ :	Gefunden:
5,6	5,0 %.

Dieses Jodmethylat wurde in der üblichen Weise mit Chlorsilber umgesetzt. Das entstandene Chlormethylat ist, wie alle bisher bekannten Chlormethylate, in Wasser sehr viel leichter löslich als das Jodalkylat; es scheidet sich aus Wasser erst beim völligen Verdunsten im Exsiccator ab in langen, strahligen Nadeln, die bei 284°—285° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol ist es sehr schwer löslich, leicht in Eisessig, aus dem es durch Ueberschichten mit Aether und Stehenlassen in kleinen, glänzenden, röthlichen Nadeln erhalten werden kann.

Aus dem so entstandenen Chlormethylat wurde das Platindoppelsalz dargestellt.

0,1055 Grm. verloren, bei 115° getrocknet, 0,0065 Grm. Wasser = 6,1 %  $H_2O$ .

0,0998 Grm. getrockn. Substanz lieferten 0,0260 Grm. = 26,05 % Pt.

Berechnet Pt für $(C_6H_5NCH_3ClS)_2PtCl_4$ :	Gefunden:
25,9	26,05 %.

Berechnet für $3H_2O$ :	Gefunden:
6,6	6,1 %.

Von den Mineralsäuresalzen konnte nur das Sulfat analysenrein hergestellt werden, da es allein gut und beständig aus Wasser krystallisirt.

Löst man die Base in möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure in der Hitze, so krystallisirt beim Erkalten das Sulfat in kleinen, deutlich ausgebildeten, glänzenden, gelben Krystallen, die 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten, das sie an der Luft, unter Verwitterung, theilweise abgeben.

1. Addirter Schwefel, bestimmt durch Ausfällen der mit conc. Salzsäure angesäuerten Lösung mit Chlorbaryum:

0,1760 Grm. gaben 0,0937 Grm.  $\text{BaSO}_4 = 0,0128$  Grm. S = 7,2 %.

2. Gesamtschwefel, nach Carius bestimmt:

0,1687 Grm. gaben 0,2565 Grm.  $\text{BaSO}_4 = 0,0352$  Grm. S = 20,8 %.

3. Wasserbestimmung:

0,1936 Grm. gaben 0,0141 Grm. Wasser = 7,3 %.

Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SN})_2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ :		Gefunden:
$\text{H}_2\text{O}$	7,9	7,3 %
Addirter Schwefel	7,02	7,2 „
Gesamtschwefel	21,05	20,8 „

Das salzsaure Salz fällt aus heisser Lösung in conc. Salzsäure als leichtes, gelbbraunes Pulver aus, das nicht analysirt wurde, nachdem sich gezeigt hatte, dass sogar das Platinsalz zu leicht dissociirte.

Das Platindoppelsalz darzustellen wurde auf folgende Weise versucht: Die Base wurde in conc. Salzsäure heiss gelöst und die Lösung mit conc. Lösung von Platinchlorid versetzt. Es schied sich ein sehr feinpulveriger, rother Niederschlag ab. Die meiste Flüssigkeit wurde abgegossen, der Rest auf ein Filter gebracht und mit wenig Alkohol ausgewaschen; hierbei wurde das Salz zum Theil schwammig, offenbar unter Verlust von  $\text{PtCl}_4$ .

0,1215 Grm. Substanz gaben 0,0258 Grm. Pt = 21,2 %.

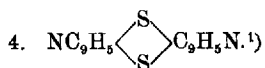
0,1551 Grm. bei 135° bis zu constantem Gewicht getrockneter Substanz gaben 0,0395 Grm. Pt = 25,4 %.

Berechnet:	Gefunden:
26,8	25,4 %
—	21,2 „

Ebenso wenig gelang es, ein reines Chromat zu erhalten, da sich dieses schon mit kaltem Wasser vollständig in Base und Säure zerlegen lässt.

Schön krystallisirt ist die Verbindung mit Trinitrophenol, die aus viel heissem Eisessig in kleinen, goldgelben, glänzenden Krystallen ausfällt. Schmelzp. 281°.

Die bisher mitgetheilten Analysen lassen nur folgende Constitutionsformeln zu:



Von diesen Formeln wird die mit der anthracenartigen Schwefelbindung durch das ganze Verhalten der Base gegen Oxydations- und Reduktionsmittel, sowie glühendes Kupfer am wahrscheinlichsten, auch würden die beiden ersten Formeln mehr Wasserstoff verlangen, als gefunden worden ist.

Die diesbezüglichen Versuche sind hier beschrieben.

#### Oxydationsversuche.

Die Base wurde in schwefelsaurer und Eisessiglösung mit Chromsäuremengen behandelt, welche 2, 4, 6 und 8 Atomen Sauerstoff entsprachen, und zwar wurde die Chromsäure theils von vornherein vollständig zugesetzt, theils auch allmählich zugeführt. Reduction der Chromsäure war nach 4—8 Stunden immer eingetreten; jedoch konnten nie Oxydationsprodukte, vor allem keine Spur von Sulfonsäuren isolirt werden.

Die Base war entweder total verbrannt oder unangegriffen.

Bei den Oxydationen in schwefelsaurer Lösung wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt; das Filtrat enthielt kein organisches Baryumsalz, dagegen konnte aus dem Niederschlag durch Auskochen mit Xylol unveränderte Base, lange Nadeln vom Schmelzp.  $306^\circ$ , isolirt werden.

In einem Falle hatte sich, als 0,5 Grm. Substanz verwendet worden waren, beim Erkalten 0,5 Grm. Sulfat in schönen Krystallen wieder abgeschieden, so dass direct ersichtlich ist, dass die Chromsäure nur zur vollständigen Verbrennung eines geringen Theils der Base gedient hat.

Bei den Oxydationen in Eisessig war der Verlauf der gleiche, denn wenn die verdünnte Flüssigkeit theilweise mit Ammoniak neutralisirt wurde, schied sich ein Niederschlag ab, der aus Eisessig in langen Nadeln, ebenfalls vom Schmelzpunkt  $306^\circ$ , krystallisirte.

<sup>1)</sup> Vergl. den analogen Körper des Benzols, Krafft, Ber. 29, 436—437.

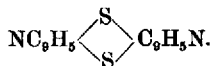
## Kaliumpermanganat

wirkt in alkalischer Lösung überhaupt nicht ein, in essigsaurer wird das Molekül zerstört, und es lässt sich in der Flüssigkeit Schwefelsäure nachweisen.

Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 und 1,2 wirkt beim Kochen nicht ein, stärkere Säure führt, bei langem Kochen, zum Zerfall des Moleküls.

0,5 Grm. mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht einmal aufgekocht, ergab lediglich das salpetersaure Salz der Base; die freigemachte und aus Eisessig krystallisirte Base schmolz bei 306°.

Dieses Verhalten wäre ganz unverständlich bei einem Chinolinsulfhydrat oder Chinolindisulfid, da solche Verbindungen nach den bisherigen Erfahrungen leicht zu Sulfonsäuren oxydirt werden. Dagegen ist dieses Verhalten einigermaassen erklärlich, wenn man folgende Constitution annimmt:



Die Einwirkung von Salpetersäure vom spec. Gew. 1,13 unter Druck bei 150° im Schiessrohr ergab stets eine fast völlige Verbrennung der Base. Analysirbare Mengen eines Körpers, der bei 228°—230° schmolz, wurden erhalten, wenn man die Menge der Salpetersäure auf ein Minimum beschränkte (5 Ccm. auf 0,4 Grm. Substanz), dann aber die Temperatur auf 220° steigen liess.

Die Elementaranalyse dieser Verbindung, die bisher nicht näher untersucht werden konnte, ergab:

0,1787 Grm. = 0,8675 Grm. CO<sub>2</sub> = 0,1002 Grm. = 56 % C.

0,079 Grm. H<sub>2</sub>O = 0,0087 Grm. H = 4,8 % H.

Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass wir ein Gemenge von Pyridinmono- und Pyridindicarbonsäure vor uns haben, denn für erstere wurde berechnet:

58,5 % C und 4 % H, für letztere 50 % C und 3 % H.

## Reductionsversuche.

Um weitere Beiträge über die anthracenartige Constitution der Schwefelbase zu bringen, wurden folgende Reductionsversuche angestellt:

1,0 Grm. wurde in 20 Grm. absolutem Alkohol fein zertheilt und ein Ueberschuss von Natrium eingetragen.

Die Base blieb vollkommen unverändert, und ein in der Siedhitze durchgeführter Versuch hatte ganz das gleiche Ergebniss.

Ebenso wenig konnte die Verbindung gespalten werden, wenn sie in verdünnter schwefelsaurer Lösung in der Kälte oder der Hitze mit frisch bereitetem Natriumamalgam behandelt wurde.

Der Schmelzpunkt der aus der sauren Lösung mit Alkali ausgeschiedenen Base lag nach einmaliger Krystallisation aus Eisessig bei mehreren Versuchen immer bei  $306^{\circ}$ .

Bei anhaltendem Kochen des salzsauren Salzes mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung machte sich zwar ein schwacher Schwefelwasserstoffgeruch bemerkbar, aber es konnte nur unveränderte Base isolirt werden.

Selbst concentrirteste Jodwasserstoffsäure wirkte nicht ein.

Als 1 Grm. mit 10 Grm. Jodwasserstoffsäure im Rohr 4 Stunden auf  $180^{\circ}$  erhitzt worden war, enthielt das Rohr undeutliche Krystalle. Die gereinigte Verbindung schmolz, lange Nadeln aus Eisessig bildend, scharf bei  $306^{\circ}$ .

Diese enorme Beständigkeit gegen Reductionsmittel macht die Anthracenformel sehr wahrscheinlich.

Einen weiteren Beweis für die oben angenommene Formel giebt das Verhalten des Körpers gegen glühendes Kupfer.

1 Grm. wurde mit Kupferpulver innig gemengt und in einer Retorte noch 1 Cm. hoch mit Kupfer überschichtet. Bei Rothgluth sublimirte die unveränderte Base durch das glühende Kupfer hindurch, unter beträchtlicher Verkohlung.

Für sich ist die Base bei gewöhnlichem Druck unzersetzt sublimirbar.

#### Sublimation unter vermindertem Druck.

1 Grm. wurde in einem kleinen Destillirkölbchen im Oelbad erhitzt, die Quecksilberkugel des Thermometers im Kölbchen beschlug sich mit langen Nadeln der Base, als die Temperatur des Oelbades  $260^{\circ}$  war. Das innere Thermometer zeigte dabei  $170^{\circ}$ .



Der Druck war 28 Mm. Quecksilber. Die Base sublimirt also unter 28 Mm. Druck bei  $170^{\circ}$ .

Molekulargewichtsbestimmungen in Naphthalin erwiesen sich bei der obigen Schwefelbase als nicht durchführbar, da jede derartige Bestimmung von der vorhergehenden total abweichende Resultate ergab.

### III. Chinolin und $\text{S}_2\text{Cl}_2$ .

Schwefeldichlorid,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , wirkt sehr heftig auf Chinolin ein.

Man mischt Chinolin (1 Mol.) unter Wasserkühlung mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (2 Mol.), die so langsam zugegeben werden müssen, dass man den Kolben noch mit der Hand anfassen kann, lässt im Wasser stehen, bis keine freiwillige Erwärmung mehr bemerkbar ist und erwärmt dann im Oelbad allmählich bis auf  $130^{\circ}$  bis  $140^{\circ}$ .

Hierbei erstarrt der Kolbeninhalt zu einem Brei von Krystallen, die von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  durchtränkt sind.

Zur Entfernung des Chlorschwefels schüttelt man den Kolbeninhalt nach dem Erkalten mit Aether gehörig durch, filtrirt ab und wäscht mit Aether nach. Dieser löst den Chlorschwefel und salzsaures Chinolin.

Zur vollständigen Entfernung des letzteren wird das ausgewaschene Reaktionsgemenge in dünnen Schichten auf Thonteller gestrichen, wobei allmählich alles salzsaure Chinolin aufgesogen wird, während die gechlorten Produkte zurückbleiben.

Die Masse wird daher zunächst feucht, im Verlauf weniger Stunden aber wieder hart und trocken. Sie stellt alsdann ein Gemisch von salzsaurem Monochlorchinolin mit höher gechlorten Produkten dar.

Die Trennung gelingt am leichtesten folgendermaassen:

Man verreibt mit conc. Natronlauge und schüttelt nach dem Verdünnen mit Wasser mehrmals mit Aether aus. Die von der Lauge und der ungelösten Masse getrennten Aetherauszüge werden verdunstet. Sie hinterlassen ein Oel, das aber noch keinen einheitlichen Körper darstellt, da es zwischen  $240^{\circ}$  und  $265^{\circ}$  übergeht. Man behandelt es daher mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch das Monochlorchinolin gelöst wird, während höher gechlorte Produkte ungelöst bleiben. Letztere

giebt man zu den beim Ausschütteln mit Aether erhaltenen Rückständen.

Aus dem schwefelsauren Filtrat wird das Monochlorchinolin mit Alkali abgeschieden und zu völliger Reinigung mit Wasserdämpfen destillirt.

Das so erhaltene Monochlorchinolin ist eine fast wasserhelle Flüssigkeit von schwach an Chinolin erinnerndem Geruch, siedet unter 743 Mm. ganz constant bei 255° und ist sehr hygroskopisch.

#### Chlorbestimmung:

0,4227 Grm. frisch destillirter Substanz gaben nach Carius 0,3693 Grm.  $\text{AgCl}$  = 0,0918 Grm.  $\text{Cl}$  = 21,6 %, berechnet 21,71 %  $\text{Cl}$ .

Die Ausbeute betrug 10 Grm. aus 30 Grm. Chinolin.

#### Monochlorchinolinchlorhydrat.

Glänzende, breite Nadeln aus Alkohol, unersetzt sublimirend und bei 210° unter lebhaftem Schäumen schmelzend.

#### Chlorbestimmung nach Carius:

0,1500 Grm. Substanz gaben 0,2168 Grm.  $\text{AgCl}$  = 0,0536 Grm.  $\text{Cl}$  = 35,7 %  $\text{Cl}$ , berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_8\text{ClNHCl}$ : 35,5 %  $\text{Cl}$ .

#### Platinsalz.

Das salzsaure Salz wurde in verdünnter Salzsäure aufgelöst und mit Platinchlorid gefällt. Es bildet feine Nadelchen und enthält 2 Mol. Wasser.

0,1055 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,0051 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  = 4,8 %.

0,1082 Grm. nicht getrockneter Substanz gaben 0,0260 Grm.  $\text{Pt}$  = 25,1 %  $\text{Pt}$ .

0,0997 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,026 Grm.  $\text{Pt}$  = 26 %  $\text{Pt}$ .

Berechnet für $(\text{C}_9\text{H}_8\text{ClNHCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ :		Gefunden:
$\text{H}_2\text{O}$	4,6	4,8 %
$\text{Pt}$	25,2	25,1 „.

Berechnet für $(\text{C}_9\text{H}_8\text{ClNHCl})_2\text{PtCl}_4$ :		Gefunden:
$\text{Pt}$	26,4	26,0 %.

#### Monochlorchinolinsulfat.

Das Chlorchinolin wurde in Alkohol gelöst und genau 1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugegeben. Nach dem Verdunsten des Alkohols

hinterblieb das Sulfat in glänzenden Nadeln, die bei  $148^{\circ}$  bis  $150^{\circ}$  schmolzen.

Schwefelsäurebestimmung:

0,2541 Grm. gaben 0,2225 Grm.  $\text{BaSO}_4 = 0,0916$  Grm.  $\text{SO}_4 = 36,05\%$ .

Berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_8\text{ClNH}_2\text{SO}_4$ :

36,7

Gefunden:

36,0 %.

Das geringe Minus an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rührt zweifellos von einer Beimengung von neutralem Sulfat her.

Monochlorchinolinbichromat.

Eine verdünnte schwefelsaure Lösung des Monochlorchinolins versetzt man mit Kaliumbichromatlösung; das Doppelsalz krystallisirt alsdann im Verlauf einiger Stunden in breiten, rothgelben Nadeln, die bei  $118^{\circ}$ — $119^{\circ}$  schmelzen.

0,252 Grm. gaben 0,0700 Grm.  $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 19,05\%$  Cr.

Berechnet für  $(\text{C}_9\text{H}_6\text{ClN})_2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :

Cr

19,2

Gefunden:

19,05 %.

Jodmethylat.

Das Monochlorchinolin vereinigt sich mit Jodmethyl schon bei gewöhnlicher Temperatur; man beschleunigt die Reaction jedoch zweckmässig durch Erwärmen der Componenten in geschlossenem Gefäss (zugeschmolzenem Reagenzglas) im Wasserbad. Es ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in goldgelben mehrere Centimeter langen Nadeln.

Jodbestimmung:

0,1086 Grm. Subst. gaben 0,0835 Grm.  $\text{AgJ} = 0,0451$  Grm.  $\text{J} = 41,52\%$  J.

Berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_8\text{ClNJCH}_3$ :

J

41,56

Gefunden:

41,52 %.

Das Jodurethylat hat die sehr merkwürdige Eigenschaft, unzersetzt zu sublimiren. Erhitzt man eine Probe im Schmelzpunktrohr, so bleibt sie ganz unverändert bis  $276^{\circ}$ , sublimirt aber bei dieser Temperatur vollständig in den aus dem Oel hervorragenden Theil des Röhrchens. Das Sublimat hat genau die gleiche Farbe wie das ursprüngliche Produkt.

### Stellungsnachweis des Chlors.

Von den 7 möglichen Monochlorchinolinen sind 6 bekannt und wohl charakterisirt, nämlich das o-, m-, p-, a-,  $\alpha$ -,  $\gamma$ -Monochlorchinolin:

o-Siedep. 288°; (Claus u. Schöller, Dissert., Freib. 1890).

m-Siedep. 257°; Bichromat, Schmelzp. 109°; Jodmethylat, Schmelzp. 231; (Buchka-Calm, Chemie des Pyridins).

p-Siedep. 261°; Schmelzp. 40°; (Claus u. Stiebel, Dissertation, Freib. 1888).

a-Siedep. 268°; Schmelzp. 31°; (Freydl, Wien. Mon. 8, 582).

$\alpha$ -Siedep. 267°; Schmelzp. 37°—38°; (Friedländer, Ber. 15, 333).

$\gamma$ -Siedep. fest; (Kretschy, Wien. Mon. 2, 77; Frobenius, Dissert., Freib. 1896, aus  $\gamma$ -Amidochinolin).

Das hier beschriebene ist mit keinem derselben identisch und muss daher als  $\beta$ -Chlorchinolin angesehen werden. Dieses  $\beta$ -Chlorchinolin musste nach Analogie der bisher auf diesem Gebiete ausgeführten Oxydationen mit Salpetersäure im Rohr nach Claus<sup>1)</sup> eine Chlorpyridincarbonsäure liefern.

Je 0,3 Grm. Monochlorchinolin in Form des salpetersauren Salzes wurden mit 8 Ccm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,13 im geschlossenen Gefäss zunächst 4 Stunden auf 150° und dann 3 Stunden auf 230° erhitzt.

Es stellte sich jedoch bei einer Reihe von Versuchen heraus, dass sich das Chlorchinolin nur sehr schlecht nach diesem Verfahren oxydiren lässt, denn einerseits platzten 30% der eingelegten Röhren, und andererseits konnte aus dem Oxydationsprodukt nur geringe Menge einer chlor- und stickstoffhaltigen Carbonsäure erhalten werden. Da nun nach dem ersten Erhitzen auf 150° niemals das Auftreten eines Nitroproduktes beobachtet worden war, das nach den bisherigen Angaben hierbei hätte gebildet werden müssen, so wurde das Chlorchinolin zunächst nitriert und das Nitrirungsprodukt der Oxydation unterworfen.

Man führt die Nitrirung aus durch Eintragen von trockenem salpetersauren Monochlorchinolin in ein Gemisch von rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure unter Wasserkühlung, Stehenlassen während 2 Stunden und Eintragen in kaltes Wasser. Die Nitroprodukte werden dadurch in gelblichen Flocken gefällt, die sich leicht absaugen lassen und bei 119° schmelzen.

<sup>1)</sup> Klavehn, Dissert., Freib. 1893.

Nach dem allgemeinen Verhalten des Chinolins war es wahrscheinlich, dass bei dieser Nitrirung zwei Isomere entstehen würden. In der That besteht das Rohprodukt auch zum grössten Theil aus einer bei  $127^{\circ}$  schmelzenden und zum kleineren aus einer bei  $105^{\circ}$ — $107^{\circ}$  schmelzenden Verbindung. Die Trennung gelingt unter Benutzung des Umstandes, dass sich beide Isomere in kochender verdünnter Schwefelsäure auflösen, dass aber beim Erkalten nur das bei  $107^{\circ}$  schmelzende in Lösung bleibt, während das andere in langen, glänzenden Nadeln ohne Schwefelsäure auskrystallisirt.

Die nähere Untersuchung dieser beiden Chlornitrochinoline, insbesondere der Stellungsnachweis der Nitrogruppen, bleibt ebenso wie die Sulfonirung des Chlorchinolins einer späteren Untersuchung vorbehalten.

Für die im Folgenden beschriebenen Versuche wurde nur das bei  $127^{\circ}$  schmelzende Chlornitrochinolin benutzt, da die Menge des anderen zu gering war.

#### Stickstoffbestimmung:

0,2075 Grm. gaben 24,2 Ccm. Stickstoff bei  $13^{\circ}$  und 735 Mm. Barometerstand = 0,0276 Grm. Stickstoff = 13,3 %.

Berechnet für  $C_9H_5ClNO_2N$ : 13,4 %.

Dieses Chlornitrochinolin hat nur noch sehr schwache basische Eigenschaften. Es löst sich in verdünnter heisser Schwefelsäure leicht auf, beim Erkalten krystallisirt aber kein Sulfat, sondern das reine Chlornitrochinolin in feinen Nadeln. Ebenso krystallisirt es unverändert aus einer verdünnt schwefelsauren, Chromsäure enthaltenden Lösung aus.

Durch Abdampfen einer Lösung in conc. Salzsäure wurde ein bei  $95^{\circ}$  schmelzendes Chlorhydrat erhalten in farblosen Nadeln, durch Füllen der Lösung in conc. HCl mit Platinchlorid ein Platinat.

Die Oxydation dieses Chlornitrochinolins geschah folgendermaassen:

0,4 Grm. Substanz wurden mit 6 Ccm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,13 im Rohr  $2\frac{1}{2}$  Stunden auf  $215^{\circ}$ — $220^{\circ}$  erhitzt.

Nach dem Erkalten waren die Röhren mit einem festen, schneeweissen Krystallkuchen erfüllt, aus dem die  $\beta$ -Chlor-nicotinsäure durch einmaliges Krystallisiren aus Eisessig leicht

rein erhalten wurde. Sie schmilzt bei ca.  $235^{\circ}$ , nachdem von  $200^{\circ}$  an Sinterung eingetreten ist.

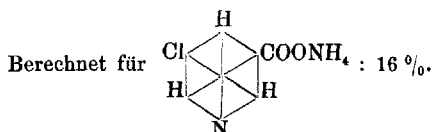
Die Lösung der Alkalisalze in Wasser ist gelb gefärbt. Kochen der Säure mit Alkalien scheint Zersetzung herbeizuführen, da die Flüssigkeiten sich immer dunkler färben.

Eine Titration ergab:

0,034 Grm. verbrauchten 2 Ccm.  $\frac{1}{10}$ -Normalnatron, berechnet 2,1 Ccm.

Ammoniumsalz:

0,0296 Grm. trockner Substanz gaben 4 Ccm. N bei 751 Mm. und  $13^{\circ} = 0,00466$  Grm. N  $= 15,74\%$ .



### Trichlorchinolin.

Neben diesem Monochlorchinolin entsteht durch weitere Einwirkung des sich spaltenden Chlorschwefels noch in grösseren Mengen ein Trichlorchinolin.

Zur Beseitigung von Verunreinigungen und event. Spuren von niedriger gechlorten Chinolinen kocht man die oben erwähnten Rückstände zunächst mit Alkohol aus. Krystallisiert man den Rest mehrfach aus Eisessig um, so erhält man lange, glänzende Nadeln vom Schmelzp.  $186^{\circ}$ .

Chlorbestimmung:

0,2642 Grm. gaben nach Carius 0,484 Grm. AgCl  $= 0,1197$  Grm. Cl  $= 45,4\%$ . Berechnet  $45,8\%$ .

Dieses Trichlorchinolin hat keine basischen Eigenschaften mehr. Es löst sich nicht in conc. Salzsäure, verbindet sich bei  $150^{\circ}$  nicht mit Jodmethyl und bildet, in alkoholischer Lösung mit Platinchlorid zusammengebracht, kein Platindoppelsalz.

Bei der beschriebenen Versuchsanordnung wird durch Einwirkung von  $\text{SCl}_2$  auf Chinolin die geschwefelte Base nicht erhalten.

Wenn man aber 1 Mol. Chinolin mit 2—3 Mol.  $\text{SCl}_2$  im Kolben auf dem Sandbad erhitzt, so entsteht durch Einwirkung des zunächst entstandenen  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  auf das Chinolin die Schwefelbase neben den Chlorchinolinen. Ein Theil des Monochlor-

chinolins sublimirt als salzsaures Salz in langen Nadeln in den Kolbenhals (Schmelzp.  $210^{\circ}$ ). Analyse des Platinsalzes:

0,1754 Grm. verloren 0,0088 Grm.  $H_2O = 5\%$   $H_2O$ .

0,1493 Grm. verloren 0,0075 Grm.  $H_2O = 5\%$   $H_2O$ .

Berechnet für $(C_9H_8ClNHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ :		Gefunden:
$H_2O$	4,6	5,0 %.

0,1666 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,0439 Grm. Pt =  $26,3\%$ .

0,1418 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,0373 Grm. Pt =  $26,3\%$ .

Berechnet für $(C_9H_8ClNHCl)_2PtCl_4$ :		Gefunden:
Pt	26,4	26,3 %.

Die Schwefelbase wurde in der gleichen Weise gereinigt wie oben angegeben ist; der Rest des Monochlorchinolins fand sich in den Mutterlaugen, und das Trichlorchinolin in den in Salzsäure unlöslichen Rückständen.

Die Ausbeuten nach den bisherigen Versuchsbedingungen sind folgende: an Monochlorchinolin ca.  $30\%$ , an geschwefelter Base  $45\% - 50\%$  vom Gewicht des angewandten Chinolins. Es ist nicht ausgeschlossen, dass diese Ausbeuten sich noch verbessern lassen.

Aus den bisher geschilderten Experimentaluntersuchungen geht hervor, dass eine für das Chinolin und, wie in späteren Abhandlungen gezeigt werden wird, für die aromatischen Amine überhaupt neue und tief eingreifende Reaction vorliegt.

Es wird hierbei zunächst jene eigenartige Schwefelverbindung erhalten, welche, obwohl sie als neu hinzugekommenes Element nur den sonst im Allgemeinen die Basicität nicht herabmindernden Schwefel enthält, dennoch fast vollständig die basischen Eigenschaften des Chinolins verloren hat, die ferner gegenüber Sulfonierungs- und Nitrirungsversuchen sich als sehr widerstandsfähig erweist, und ferner eine solche Beständigkeit besitzt, dass ihre Constitution durch Destillation über Kupfer nicht verändert wird.

War schon das Auftreten dieser eigenartigen Schwefelbindung in der Chinolinreihe von Interesse, so musste dadurch, dass als weiteres Produkt bei der Reaction mit  $SCl_2$   $\beta$ -Chlorchinolin entstand, die Aufmerksamkeit auf die einzelnen Phasen dieses Processes in noch höherem Maasse gelenkt werden. Es ist bis heute noch nicht klar ersichtlich, ob diese Reaction (Bildung des  $\beta$ -Chlorchinolins) lediglich durch Chlor im status

nascens in Gegenwart von Schwefel von statten geht, oder aber ob eine intermediär auftretende Additionsverbindung, die sich unter complicirter Reaction wieder zersetzt, die Veranlassung zur Bildung des  $\beta$ -Chlorchinolins giebt. Dem entsprechend ist es auch nicht zu verwundern, dass das zum Schluss erwähnte, sich in nicht unerheblichen Mengen bildende Trichlorchinolin ganz anderen Schmelzpunkt und Constitution aufweist, als die bisher bekannten Trichlorchinoline.

Aehnliche Erscheinungen treten, wie in der folgenden Abhandlung gezeigt werden wird, bei der Behandlung von Chinolin mit Bromschwefel auf, nur fand die Bildung der Schwefelbase dabei nicht statt.

Freiburg i. B., im September 1896.

## Ueber die Einwirkung von Bromschwefel auf aromatische Amine;

von

A. Edinger.

(Vorläufige Mittheilung.)

Wie bereits in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt wurde, ist die Einwirkung von Chlorschwefel auf Chinolin eine derartige, dass als Reactionsprodukte drei Körper bestimmt und von einander getrennt werden konnten, nämlich Thiochinanthren<sup>1)</sup>,  $\beta$ -Chlorchinolin und Trichlorchinolin. Obgleich nun die Versuche mit  $S_2Cl_2$  fast lediglich Schwefelbase lieferten, war es doch von Interesse, zu constatiren, ob auch bei der Einwirkung von  $S_2Br_2$  diese Base oder event. Bromsubstitutionsprodukte entstünden. Es zeigte sich nun, dass das Brom des Bromschwefels nicht mehr wirksam genug war, um die Abspaltung von Bromwasserstoff behufs Bildung der Schwefelbase zu bewirken, wohl aber noch genügend reactionsfähig sich erwies, um bromirte Chinolinsubstitutionsprodukte zu erzeugen. Es zeigte sich hierbei, dass bei der unten beschriebenen

<sup>1)</sup> Der Base ist analog dem Krafft'schen Thianthren dieser Name beigelegt worden.