

32 Claus u. Posselt: Ueb. o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure.

Wasser unlöslicher Niederschlag; färbt sich am Lichte rasch sepiabraun; beim Erhitzen liefert es kein Sublimat von Anthracen.

Angewandte Substanz: 0,1103 Grm.

Gefunden: 0,0499 Grm. Ag = 45,2% Ag.

Berechnet für $C_{16}H_8O_4Ag_2$:

45,0 % Ag.

(Schluss folgt).

XLVIII. Ueber o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure;

von

Ad. Claus und M. Posselt.¹⁾

Von Oxychinolinsulfonsäuren finden sich bis jetzt in unserer Literatur nur drei erwähnt: Zwei von La Coste und Valeur²⁾, aus Chinolindisulfonsäuren durch Verschmelzen mit Natron, und eine von Riemerschmid³⁾, durch Sulfoniren von β -Oxychinolin dargestellt. Ueber die Stellungenbeziehungen ist von keiner der drei etwas bekannt.

Wir beabsichtigten nun, durch Synthese aus den Amidophenolsulfonsäuren Oxychinolinsulfonsäuren bekannter Constitution darzustellen und deren Untersuchung, welche mancherlei Interesse bot, zu verfolgen. Zunächst hatten wir uns o-Amidophenol-p-sulfonsäure und p-Amidophenol-o-sulfonsäure in den nöthigen Mengen beschafft, machten aber bei unsern Versuchen die Erfahrung, dass die gewünschten Synthesen nicht ausführbar sind, sondern dass bei der Reaction die Sulfongruppen abgespalten werden, und daher im ersteren Fall o-Oxychinolin, im zweiten Fall p-Oxychinolin entsteht. — Ob auch bei anderen Stellungenbeziehungen der Sulfongruppen diese Abspaltung immer erfolgt, oder ob sie unter bestimmten Um-

¹⁾ Diese Abhandlung ist der Red. am 4. October 1889 zugegangen.
D. Red.

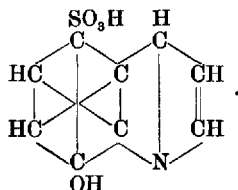
²⁾ Ber. 19, 996; 20, 100.

³⁾ Das. 16, 724.

ständen unterbleibt, das haben wir nicht weiter verfolgt, sondern es an diesen ungünstigen Erfahrungen genug sein lassen.

o-Oxychinolin wird von Schwefelsäure leicht in der Kälte sulfonirt, und man verfährt zur Darstellung der Monosulfonsäure am besten so, dass man 1 Thl. Oxychinolin in 6 bis 8 Thle. durch Kältemischung abgekühlte, rauchende Schwefelsäure nach und nach einträgt. Lässt man noch 24 Stunden stehen, so ist die Sulfonirung eine vollständige, und man erhält nach dem Eingiessen des Productes in kaltes Wasser eine reichliche Ausscheidung feiner Nadeln einer einheitlichen Sulfonsäure. In den Mutterlaugen ist nur noch sehr wenig enthalten, so dass sich ein Verarbeiten derselben nicht lohnt. Eine zweite Monosulfonsäure entsteht bei diesem Verfahren nicht. — Erst wenn man die Sulfonirungsmasse erwärmt, wird eine Oxychinolindisulfonsäure gebildet.

o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure:



wird durch Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Salzsäure in schönen, langen, farblosen Nadeln erhalten. Sie ist schwer löslich in Wasser, leichter löst sie sich in Alkohol, Essigsäure, verdünnter Salzsäure, unlöslich ist sie dagegen in Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin etc. Die Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser, welches sie bei 120° vollständig verlieren; sie haben keinen Schmelzpunkt, sondern fangen bei einer Temperatur von etwa 270° an sich zu zersetzen. — Mit Diazoverbindungen bildet sie rothe Farbstoffe, wodurch sie sich von andern Oxychinolinsulfonsäuren unterscheidet. — Eisenchlorid färbt eine verdünnte Lösung der Säure grün — Eisenoxydulsulfat erzeugt einen dunkelbraunen Niederschlag.

Ber. f. $C_9H_6(OH)N \cdot SO_3H + H_2O$:
 H_2O 7,4
 Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 41.

Gefunden:
 7,2 %.

34 Claus u. Posselt: Ueb. o-Oxychinolin-ana-Sulfonsäure.

Für die wasserfreie Säure:

	Berechnet:	Gefunden:
C	48,0	48,21 %
H	3,11	3,38 „
N	6,22	6,04 „
S	14,22	14,24 „

Die o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure charakterisirt sich in ihren Salzen als zweibasische Säure, die neutrale und basische Salze, wenigstens mit den Alkalien, bildet; die ersteren entstehen durch Neutralisation der Säure mit den kohlensauen Salzen, die letzteren durch Absättigen mit den freien Alkalien.

Das neutrale Natriumsalz: $C_9H_5N.OH.SO_3Na + H_2O$, bildet schön ausgebildete, farblose, grosse Krystalle des monosymmetrischen Systems, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten und beim Aufbewahren verwittern. Sie sind in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig löslich.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	6,79	6,6 %.

Das basische Natriumsalz: $C_9H_5N.ONa.SO_3Na + 2H_2O$, ist in Wasser gleichfalls leicht löslich und in Alkohol unlöslich: es krystallisirt in farblosen Nadeln.

	Berechnet:	Gefunden:
$2H_2O$	11,8	11,6 %.

Das neutrale Kaliumsalz: $C_9H_5N.OH.SO_3K + H_2O$, in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol unlöslich, krystallisirt in prachtvollen, farblosen, grossen Krystallen des hexagonalen Systems, die, wie Calcitkrystalle, nach dem Rhomboëder spaltbar sind und nicht verwittern.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	6,4	6,2 %.

Das basische Kaliumsalz: $C_9H_5N.OK.SO_3K. + 3H_2O$, ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol kaum löslich und krystallisirt beim langsamen Eindunsten der wässerigen Lösung in sehr schönen, farblosen, fluorescirenden monoklinen Säulen, die bis über Zolllänge erhalten werden. Das Salz verwittert nicht.

Berechnet:
H₂O 15,21

Gefunden:
15,03 %.

Das neutrale Baryumsalz: (C₉H₅N.OH.SO₃)₂.Ba + H₂O, ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in farblosen kleinen Nadeln; in Alkohol ist es unlöslich.

Berechnet:
H₂O 2,9

Gefunden:
2,78 %.

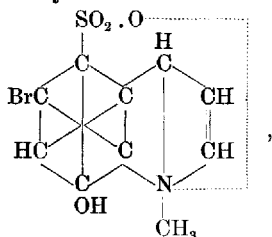
Das Calciumsalz: (C₉H₅N.OH.SO₃)₂.Ca + H₂O, krystallisiert in feinen, in Wasser schwer löslichen, kleinen Nadeln.

Berechnet:
H₂O 3,5

Gefunden:
3,38 %.

Das Silbersalz, das als weisser, bald sich färbender Niederschlag aus den neutralen Salzen durch Silbernitrat gefällt wird, setzt sich mit Jodmethyl beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 180° nur schlecht um. Ein Ester bildet sich dabei nicht; und die Ausbeute an dem offenbar ein Betain repräsentirenden, in Wasser und Alkohol löslichen, in Aether und Chloroform unlöslichen Produkt ist äusserst gering. — Ein besseres Resultat erhielten wir durch Einwirkung von Jodmethyl auf in concentrirter Salzsäure gelöste Oxychinolinsulfonsäure, nämlich durch zwölfstündiges Erhitzen auf 110° im geschlossenen Rohr. Aus der klaren Flüssigkeit krystallisirten braune Krystalle — offenbar Additionsprodukt, d. h. jodwasserstoffsäures Methylsulfonbetain —, aus denen durch Zersetzen mit Natronlauge

das Methyl-o-oxychinolin-ana-Sulfonbetain:



in Form feiner Nadeln erhalten wird, die, ohne zu schmelzen, bei etwa 250° anfangen sich zu zersetzen.

Berechnet:
C 50,20
H 3,76

Gefunden:
50,08 %
3,84 „.

36 Claus u. Posselt: Ueb. o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure.

Diese Oxychinolinsulfonsäure unterscheidet sich also von den Bromchinolinsulfonsäuren wesentlich dadurch, dass sie, wie die einfache Chinolin-m-, -p- und -ana-Sulfonsäure, ein Betaïn und keinen Ester bildet.

Die Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure ist deshalb von Interesse, weil es gelingt, wie bei den meisten einfacheren Sulfonsäuren der Benzolreihe, einerseits die Säure als solche zu bromiren, andererseits auch die Sulfongruppe durch Jod zu eliminiren.

Brom-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure entsteht, wenn man eine wässrige Lösung der freien Säure oder ihres neutralen Natrium- oder Kaliumsalzes in der Kälte mit der Auflösung von einem Molekül Brom in Eisessig unter beständigem Schütteln nach und nach versetzt. — Die freie Säure in dem einen Fall, das Natriumsalz im anderen Falle werden in kleinen, gelben Krystallen erhalten.

Die freie Säure ist in Wasser ziemlich, in Alkohol noch leichter löslich. Die Krystalle, die kleine Säulchen oder Nadeln sind, enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das sie bei 120° verlieren; beim Erhitzen auf höhere Temperaturen schmelzen sie nicht, sondern fangen gegen 280° an sich zu zersetzen.

Ber. f. $C_9H_4BrN \cdot OH \cdot SO_3H + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	5,9	5,8 %.

Die entwässerte Säure liess finden: 26,1 % Br; berechnet 26,3 %. Das erwähnte Natriumsalz: 7,21 % Na; berechnet 7,01 %. —

Die eingehende Untersuchung dieser Verbindung wird fortgesetzt; namentlich wird es von besonderem Interesse sein, festzustellen, ob das Bromatom, wie man einerseits erwarten könnte, der Orientirung durch die Hydroxyl- und Sulfongruppe folgend, die m-Stellung zum Chinolinstickstoffatom eingenommen hat, oder ob es von diesem in die γ -Stellung orientirt ist.

Trägt man in die wässrige Lösung der o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure Brom direct ein, indem man es langsam zutropfen lässt, so scheidet sich bald ein gelber Niederschlag aus, dessen

Menge zunimmt, bis 2 Mol. Brom auf 1 Mol. der Säure zugegeben sind. — Das so entstandene Produkt ist:

Dibrom-o-oxychinolin: $C_9H_4Br_2N.OH$, und dasselbe entsteht immer, auch wenn man weniger als 2 Mol. Brom anwendet; dann bleibt eben ein entsprechender Theil der Sulfonsäure unverändert. Ein der Sulfonsäure entsprechendes Monobrom-o-oxychinolin, also ana-Brom-o-oxychinolin, darzustellen, scheint nicht zu gelingen. — Das Dibromoxychinolin, in welchem jedenfalls eins der Bromatome die ana-Stellung einnimmt, und in dem also nur noch der Ort für das zweite Bromatom zu bestimmen ist, krystallisirt nach dem Reinigen in glänzenden, farblosen Nadeln, die bei 196° (uncorr.) schmelzen; in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig etc. löslich, ebenso in concentrirten Säuren, unlöslich aber in Wasser und Ligroin, sublimirt die Verbindung in feinen, glänzenden, farblosen Nadeln von gleichem Schmelzpunkt.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	52,64	52,53 %.

Auch die weitere Untersuchung dieser Verbindung wird vorbehalten.

Um die Stellung der Sulfongruppe in der oben beschriebenen Sulfonsäure des o-Oxychinolins nachzuweisen, schien uns der einfachste Weg gegeben zu sein, wenn es gelingt, die Hydroxylgruppe durch Brom zu ersetzen, und so also die Oxychinolinsulfonsäure in die entsprechende Bromchinolinsulfonsäure überzuführen. Denn zunächst ist einmal die o-Bromchinolin-ana-sulfonsäure, welche hier aller Voraussicht nach zu erwarten war, bekannt, nämlich von Lellmann auf dem Wege der Synthese aus p-Brom-m-amidobenzolsulfonsäure dargestellt, und dann blieb ja, wenn wider Erwarten mit dieser die aus Oxychinolinsulfonsäure entstehende Bromsulfonsäure sich nicht identisch finden lassen sollte, noch immer die Aussicht, durch Reduction der Bromchinolinsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure zu einer bekannten Hydrochinolinsulfonsäure zu gelangen und auf diesem Umwege die Ortsbestimmung zu erreichen.

Die Umsetzung der Oxychinolinsulfonsäure mit Phosphor-

38 Claus u. Posselt: Ueb. o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure.

pentabromid geht in der gewünschten Weise glatt vor sich, wenn man die gut entwässerte Säure mit 2 Mol. Pentabromid innig mengt und das Gemisch, zuletzt unter Durchleitung eines trockenen Luftstromes, in einem Fractionirungskolben auf dem Oelbad auf 130° — 140° erhitzt. Aus der Reactionsmasse gewinnt man durch Umkrystallisiren aus Chloroform und schliesslich aus Alkohol eine in kleinen, gelben Nadelchen krystallisirende Verbindung, die ihrer Analyse und ihren Eigenschaften nach (gefunden: Brom = 45,35 %, berechnet: 45,58 %) —

Bromchinolinsulfonbromid: $C_9H_5BrN \cdot SO_2 \cdot Br$ ist. — Diese Verbindung zerfällt beim Kochen mit Wasser in Bromwasserstoff und

o-Bromchinolin-ana-sulfonsäure, welche sich in allen ihren Eigenschaften mit der von Lellmann¹⁾ beschriebenen Säure übereinstimmend zeigt. Sie krystallisirt in kleinen, schwachgelben Nadeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

Ber. f. $C_9H_5BrN \cdot SO_3H + H_2O$:		Gefunden:
H ₂ O	5,88	5,62 %
Br	26,14	25,76 „
S	10,5	10,91 „

Das Calciumsalz krystallisirt in farblosen, in Wasser leicht löslichen Nadeln, welche $6\frac{1}{2}$ Mol. H₂O enthalten.

Ber. f. $(C_9H_5BrN \cdot SO_3)_2 \cdot Ca + 6\frac{1}{2} H_2O$:		Gefunden:
H ₂ O	15,8	15,78 %
Berechnet für wasserfreies Salz:		Gefunden:
Ca	6,51	6,34 %

Die Reduction mit Zinn und Salzsäure ergab mit unzweifelhafter Schärfe Hydrochinolin-ana-sulfonsäure. Und damit ist denn der Stellungsnachweis für die o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure mit aller Sicherheit geliefert.

Bei den vorstehend erwähnten Versuchen über die Einwirkung von Phosphorbromid auf die Oxychinolinsulfonsäure war es uns von Interesse, festzustellen, bei welcher Temperatur es gelingen würde, mittelst dieses Reagens auch die Sulfon-

¹⁾ Ber. 20, 3086.

gruppe durch Brom zu ersetzen. Unsere Versuche haben ergeben, dass bis zu 160° eine solche Reaction nicht eintritt; bis zu dieser Temperatur entsteht immer, auch wenn man einen grossen Ueberschuss von Bromphosphor anwendet, nur Bromchinolinsulfonbromid. Erst beim Erhitzen über 160° erfolgt die Ersetzung der Sulfongruppe durch Brom, aber gleichzeitig wird auch immer noch ein Wasserstoffatom durch Brom ersetzt. Man erhält also ein Tribromchinolin, und zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man am besten 1 Mol. Säure mit $4\frac{1}{2}$ Mol. Phosphorpentabromid im geschlossenen Rohr 6 Stunden auf 160° — 170° . Das erhaltene

Tribromchinolin krystallisirt in weissen, seideglänzenden Nadeln, die bei 168° (uncorr.) schmelzen. Dasselbe Tribromchinolin entsteht auch aus dem oben beschriebenen Dibromoxychinolin durch Erhitzen mit Phosphorpentabromid. Von besonderem Interesse wird es sein, nachzuweisen, ob es mit dem ebenfalls bei 169° schmelzenden Tribromchinolin identisch ist, welches kürzlich von Claus und Welter¹⁾ genauer untersucht worden ist, und welches durch Weiterbromiren aus dem γ -Bromchinolin entsteht. Es würde dann wohl der Stellungsnachweis für dieses Tribromchinolin als o-ana- γ -Tribromderivat geliefert sein; doch mögen diese Betrachtungen einer demnächst abzuschliessenden Mittheilung einer grösseren Reihe von Untersuchungen über Tribromchinoline vorbehalten bleiben.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid erhielten wir, den vorstehend beschriebenen Versuchen ganz analog, die folgenden Verbindungen, die hier nur kurz Erwähnung finden mögen, weil sie vielleicht für andere Untersuchungen über Chlorchinolinderivate von Nutzen sein können.

o-Chlorchinolin-o-sulfonchlorid, kleine, farblose Nadeln, zersetzen sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. (Gef. 27,31 % Cl, ber. 27,10 %.)

o-Chlorchinolin-ana-sulfamid, kleine, farblose Nadeln, ohne Schmelzpunkt, löslich in Chloroform, Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser.

o-Chlorchinolin-ana-sulfonsäure, farblose Krystall-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 40, 388.

40 Claus u. Posselt: Ueb. o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure.

nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser, krystallisiren am besten aus verdünnter Salzsäure; enthalten 1 Mol. H_2O , haben keinen Schmelzpunkt, zersetzen sich gegen 280° und geben mit Diazoverbindungen rothe Farbstoffe.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	14,6	14,37 %.

Trichlorchinolin, feine, farblose Nadeln; Schmelzp. 68° (uncorr.).

Durch Verschmelzen mit Kali liefert die Oxychinolinsulfonsäure ein Dioxychinolin, welches als

o-ana-Dioxychinolin anzusprechen sein dürfte. Die Umsetzungstemperatur bei der Kalischmelze liegt oberhalb 250° . Die in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether und in Säuren, schwerer in Benzol und Chloroform, nicht in Wasser. Sie schmilzt nicht, sondern zersetzt sich beim Erhitzen über 270° .

	Ber. f. $C_9H_5N \cdot (OH)_2$:	Gefunden:
C	67,08	67,23 %
H	4,35	4,65 „.

o-Oxychinolin-disulfonsäure. Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf o-Oxychinolin unter Erwärmen wird leicht eine (oder mehrere?) Disulfonsäure gebildet. Unsere darauf bezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen. Führt man das Sulfoniren unter Erwärmen auf etwa 130° aus, so erhält man eine in Wasser leicht lösliche Disulfonsäure, die man durch Ueberführen in das Barytsalz gewinnt. Sie krystallisirt in grossen, farblosen, säulenförmigen Krystallen, die in ihrer Form an Rhodan ammonium erinnern. Diese Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser, welches sie bei 120° leicht abgeben.

	Ber. f. $C_9H_4N \cdot OH \cdot (SO_3H)_2 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,5	5,4 %.

Die Säure schmilzt nicht, sondern zersetzt sich beim Erhitzen gegen 280° . — Mit Diazoverbindungen combinirt sie sich nicht zu rothen Farbstoffen. (Gefunden $S = 20,8\%$, berechnet $S = 20,9\%$.)

Die weitere Untersuchung dieser Säure wird fortgesetzt.

Auch das p-Oxychinolin haben wir der Sulfonirung unterworfen und zunächst eine dabei in der Kälte entstehende p-Oxychinolin-sulfonsäure untersucht.¹⁾ Da jedoch diese Untersuchungen noch nicht so weit gelangt sind, um den Stellungsnachweis für die Sulfongruppe zu ergeben, so soll die nähere Beschreibung bis zur Beendigung der darauf bezüglichen Studien verschoben bleiben.

Schliesslich sei noch einer Reaction hier vorläufig kurz erwähnt: Trägt man die Oxychinolinsulfonsäuren in kalte, rauchende Salpetersäure und lässt die Gemische 24 Stunden stehen, so ist die Sulfongruppe als Schwefelsäure ausgeschieden und

Dinitro-oxychinoline sind, wie die Analysen ergeben, entstanden. Es sind das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Chloroform, Wasser etc., unlösliche Verbindungen, die am besten aus Eisessig umkrystallisirt werden. Sie bilden gelbe Nadeln oder auch grössere Kryställchen, die keinen Schmelzpunkt zeigen, sondern beim Erhitzen gegen 260°—270° Zersetzung erleiden. Mit den kohlensauren Alkalien liefern sie gut krystallisirende Salze.

	Ber. f. $C_9H_4N.OH.(NO_2)_2$:	Gefunden:
C	45,91	45,71 %
H	2,12	2,06 „
N	17,87	17,58 %—17,61 %.

XLIX. Ueber α -Bromchinolin;

von

Ad. Claus und G. Pollitz.

Die Darstellung des α -Bromchinolins aus Carbestyryl gelingt, wenn man einen Theil des letzteren mit drei Theilen frischbereiteten Phosphorpentabromids innig mengt und das Gemisch 3—4 Stunden unter beständigem Durchleiten eines Stromes von trockner Kohlensäure auf 120°—130° erhitzt.

¹⁾ Vergl. Posselt: Inaug.-Dissert. Freiburg 1889.