

Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinolin.

Von G. v. Georgievics.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. December 1887.)

Wie ich vor kurzem¹ mitgetheilt habe, entsteht durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Chinolin bei 300° C. Parachinolinsulfosäure, und sprach ich damals die Vermuthung aus, dieselbe wäre aus zuerst gebildeter Orthochinolinsulfosäure, durch Wanderung der Sulfogruppe entstanden.

War diese Vermuthung richtig, so muss nicht nur die Orthochinolinsulfosäure in die Parasäure überführbar sein, sondern es muss sich die erstere, welche bisher nur bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure erhalten wurde, auch durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Chinolin bilden.

Um nun dies auf experimentellem Wege zu entscheiden, wurden die nachstehend mitgetheilten Versuche angestellt.

Dieselben sollten andererseits auch darüber Auskunft geben, ob sich bei der oben genannten Reaction nicht auch noch andere isomere Säuren bilden.

Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Orthochinolinsulfosäure.

Orthochinolinsulfosäure, nach der Methode von Lubavin² dargestellt, wurde mit der siebenfachen Menge Schwefelsäure durch 8^h auf 300° erhitzt.

Es entstand Parachinolinsulfosäure in einer Ausbeute von 70 Procent, was folgende Versuche beweisen. Sie gibt in der

¹ Monatshefte f. Chemie, Bd. 8, S. 577.

² Ann. d. Ch. 155. 313.

Kalischmelze¹ ein Phenol, das bei der Verbrennung folgende Daten lieferte:

0·2452 Grm. Substanz gaben 0·665 Grm. CO₂ und 0·1129 Grm. H₂O.

Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₆ NOH
C 74·06%	C 74·48%
H 5·09%	H 4·83%

Es schmilzt bei 193° (uncorr.) und zeigt auch in seinen Reactionen volle Übereinstimmung mit Paraoxychinolin.

Ferner wurde die Sulfosäure in Form des Kalisalzes mit Cyankalium destillirt, und lieferte hierbei ein Cyanid, das bei 131° C. (uncorr.) schmilzt und sich in Salzsäure mit intensiv rother Farbe löst, daher Paracyanidin² ist.

Dieses Cyanid, mit Salzsäure verseift, gibt eine Carbonsäure, welche mit Parachinolinbenzcarbonsäure identisch ist.

Im Capillarröhrchen erhitzt, sintert sie nämlich bei 160° und schmilzt bei 283—285° unter starker Zersetzung.³ Ihr Ammonsalz gibt ferner alle die für jenes der Parachinolinbenzcarbonsäure charakteristischen Reactionen, wie sie seinerzeit von Schlosser und Skraup beschrieben wurden.

Es ist hiermit also bewiesen, dass sich Orthochinolinsulfosäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 300° C. in Parachinolinsulfosäure umsetzt. Diese Umwandlung beginnt jedoch schon bei niedrigerer Temperatur, und zwar bei etwa 250°.

¹ In meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand steht bei Beschreibung desselben Versuches irrthümlich, dass nach dem Schmelzen mit H₂SO₄ neutralisirt wird. Es muss nämlich mit CO₂ übersättigt und dann erst mit Äther ausgeschüttelt werden. Man erhält dann mit einem Schlag analysenreines Paraoxychinolin, so dass also diese Methode für die Darstellung kleiner Mengen dieses sonst schwer zu reinigenden Präparates sehr zu empfehlen ist. Ich bemerke noch, dass beim Sättigen mit CO₂ eine schön krystallinische Fällung entsteht, die nicht das Phenol selbst, sondern eine additionelle Verbindung desselben mit doppelkohlensaurem Kali ist. Man erhält dieselbe auch durch Fällung einer kalischen Lösung des Phenols mit doppelkohlensaurem Natron.

² Fischer und Willmack, Berl. Ber. XVII., 440.

³ Der Schmelzpunkt der Parachinolinbenzcarbonsäure liegt um 6—8° höher. Es genügt aber die allergeringste Verunreinigung, um denselben um mehrere Grade zu drücken.

Bei Temperaturen unter 250° konnte jedoch keine Veränderung der Orthosäure constatirt werden. Es wurde eine Reihe von Versuchen zwischen 120 und 250° ausgeführt und das Reactionsproduct von 20 zu 20 Grad isolirt und versucht, durch Darstellung des Kalksalzes eine eventuell gebildete isomere Säure zu isoliren.

Diese Versuche gaben alle insoferne ein negatives Resultat, als die Bildung einer solchen in keinem Falle beobachtet wurde.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinolin bei Temperaturen unter 300° .

Der Zweck dieser Versuche war, zu ermitteln, ob durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Chinolin überhaupt Orthosäure gebildet wird, da ja nur in diesem Falle die Bildung von Parachinolinsulfosäure aus zuerst entstehender Orthosäure durch Wanderung der Sulfogruppe angenommen werden kann.

Diese Versuche ergaben, dass die Sulfurirung bei 220 — 230° beginnt, und dass die gebildete Säure Orthochinolinsulfosäure ist.

Sie hatte nämlich alle Eigenschaften derselben. Gab auch in der Kalischmelze¹ ein Phenol, das mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, den Schmelzpunkt 74° hat und auch in allen seinen übrigen Reactionen mit dem so charakteristischen Orthooxychinolin völlige Übereinstimmung zeigt.

Die Temperaturen, bei welchen sich Ortho- und Parachinolinsulfosäure bilden, liegen jedoch merkwürdig nahe bei einander.

Es lag mir daran, die Temperatur, bei welcher die Bildung der Parasäure erfolgt, möglichst genau zu ermitteln. Dieselbe wurde bei 240 — 250° gefunden.

Von der bei dieser Temperatur entstehenden Sulfosäure wurde behufs Identificirung mit Parachinolinsulfosäure, das Phenol, das Cyanid und die Carbonsäure dargestellt.

Das Phenol gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

$0\cdot2055$ Grm. Substanz gaben $0\cdot5587$ Grm. CO_2 und $0\cdot0913$ Grm. H_2O .

¹ Diese Schmelze wird am besten bei 190 — 200° ausgeführt.

Gefunden	Berechnet für C_9H_6NOH
C. 74·16%	C. 74·48%
H. 4·93%	H. 4·83%

Es schmilzt bei 193° (uncorr.) und ist daher Paraoxychinolin.

Das Cyanid hatte den Schmelzpunkt 131°, löste sich in Salzsäure mit intensiv rother Farbe und gab beim Verseifen eine Carbonsäure mit allen Eigenschaften der Parachinolinbenzcarbon-säure von Schlosser und Skraup. —

Während also durch Einwirkung von rauchender Schwefel-säure auf Chinolin neben viel Ortho- bei niedriger Temperatur nur Meta-, bei höherer Temperatur nur Anachinolinsulfosäure entsteht, wird durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure zuerst nur Ortho-, dann nur Parachinolinsulfosäure gebildet.

Es kann daraus geschlossen werden, dass die Wanderungen der Sulfogruppe in dem Sinne verlaufen, dass dieselbe aus der Ortho- in die Parastellung, aus der Meta- in die An-stellung tritt.¹

Ein Versuch, durch Erhitzen von Parachinolinsulfosäure mit Schwefelsäure auf Temperaturen über 300° eine weitere Wan-derung der Sulfogruppe zu erzielen, gab ein negatives Resultat.

Da ich bei höherer Temperatur stets nur Parasäure erhielt, so schien es von Interesse zu untersuchen was geschieht, wenn Schwefelsäure unter denselben Umständen auf ein Chinolin einwirkt, in welchem die Parastellung bereits besetzt ist.

Der Versuch wurde mit Paraoxychinolin gemacht und ergab, dass in diesem Fall die Schwefelsäure nicht sulfurirend, sondern oxydirend wirkt.

Was die Interpretation der Wanderung der Sulfogruppe — aus der Ortho- in die Parastellung — betrifft, so kann dieselbe auf verschiedene Weise geschehen.

In Anbetracht des allgemeineren Interesses dieses Punktes der vorliegenden Arbeit wurden mehrere Versuche angestellt, um diese Frage wenigstens zum Theil zu lösen.

¹ Ersteres ist durch meine Versuche bewiesen, letzteres durch die einschlägigen Arbeiten von Fischer und Willmack, La Coste und Lellmann sehr wahrscheinlich gemacht.

Einen Anhaltspunkt lieferte das intermediäre Auftreten von Chinolin bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Orthochinolinsulfosäure bei Temperaturen unter 250° . Nimmt man nämlich diese Einwirkung bei 200 — 240° vor, so kann man aus dem Reactionsproduct nach Entfernung des grössten Theils der Schwefelsäure durch Fällen mit Baryt und nachdem die Flüssigkeit alkalisch gemacht wurde, Chinolin abscheiden.

Dieses wurde mit Äther ausgeschüttelt und durch Fractionirung gereinigt.

Es ging hiebei innerhalb 234 — 235° C. (uncorr.) über und gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0·2846 Grm. Substanz gaben 0·8561 Grm. CO_2 und
0·1516 Grm. H_2O .

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$
C $83\cdot63\%$	C $83\cdot72\%$
H $5\cdot9\%$	H $5\cdot42\%$

Es ist also erwiesen, dass bei der Umwandlung von Ortho- in Parachinolinsulfosäure intermediär Chinolin gebildet wird.

Um zu erfahren, ob dasselbe durch Abspaltung der Sulfo- gruppe entstanden war, wurde Orthochinolinsulfosäure in einem indifferenten Lösungsmittel (verdünntes Glycerin) im geschlossenen Rohr auf 220° erhitzt.

Der Versuch ergab insoferne ein negatives Resultat, als sich hiebei keine Spur von freiem Chinolin bildete. Die Sulfosäure hatte sich vollständig in einen schön dunkelrothen Farbstoff umgewandelt.

Eine zweite Möglichkeit, die hier in Betracht kommen konnte, war die, dass sich aus der SO_3H -Gruppe zuerst SO_2 abspaltet und dieses das entstandene Oxychinolin zu Chinolin reducirt.

Orthooxychinolin mit flüssiger schwefliger Säure im geschlossenen Rohr auf 220° erhitzt, gab jedoch keine Spur von Chinolin.

Da beide in dieser Richtung angestellten Versuche kein positives Resultat ergeben haben, so muss diese Frage unentschieden gelassen werden. —

Zur besseren Charakteristik der Parachinolinsulfosäure möge an dieser Stelle eine Krystallmessung derselben mitgeteilt werden, welche ich der besonderen Freundlichkeit des Herrn Dr. Köchlin verdanke.

Wenn man eine sehr verdünnte wässrige Lösung von Parachinolinsulfosäure während längerer Zeit (ein bis zwei Monate) sich selbst überlässt, so erhält man die Säure in langen glasglänzenden monoklinen Nadeln, über welche mir Herr Dr. Köchlin Folgendes mittheilt:

Die Substanz ist monoklin; die Combination ist $m. c$, wobei

$$m = (110) = \text{Grundprisma}$$

$$c = (001) = \text{Basis genommen wurde.}$$

$$\text{Axenverhältnis } a : b = 1.3514 : 1$$

$$\beta = 66^\circ 46' 26''$$

gerechnet aus den Winkeln

$$cm' = 001 : 110 = 76^\circ 26'$$

$$m' m'' = 110 : \bar{1}10 = 73^\circ 0'$$

Die Winkel zeigten Schwankungen bis zu 2° und liessen sich nur annähernd bestimmen, weil die Krystalle nicht einfach sondern Complexe annähernd paralleler Individuen sind. —

Einwirkung von H_2SO_4 auf Cinchoninsäure.

Auch aus Cinchoninsäure wird durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure bei 300° direct die entsprechende Parasulfosäure gebildet.

Da dies auch eine rasche und bequeme Methode der Darstellung dieses Präparates ist, so sollen hier einige Details derselben beschrieben werden.

Man erhitzt Cinchoninsäure mit der 6—7fachen Menge englischer Schwefelsäure im offenen Kolben am Sandbade auf 290 — 300° durch 8—10^h.

Dann wird die Lösung in sehr viel Wasser gegossen und etwa dreiviertel der angewandten Schwefelsäure kochend mit Bariumcarbonat ausgefällt.

Nachdem man filtrirt, den Niederschlag von Bariumsulfat mehrmals mit Wasser ausgekocht, und die Lösungen vereinigt

hat, wird solange concentrirt, bis in einer erkalteten Probe nach 1—2^h eine feste Ausscheidung bemerkbar ist. Nun muss mindestens 24^h stehen gelassen werden.

Um die Ausscheidung der Sulfoäure, welche die Neigung hat übersättigte Lösungen zu geben, zu befördern, muss von Zeit zu Zeit verrührt und die Wände des Gefäßes mit einem Glasstabe gerieben werden.

Nach der oben angegebenen Zeit ist die Flüssigkeit zu einem Brei erstarrt, welcher von der Mutterlauge in entsprechender Weise möglichst sorgfältig getrennt wird.

Durch 2—3maliges Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle, erhält man vollkommen reine Parasulfocinchoninsäure in einer Ausbeute von etwas mehr als 40⁰/₀ der theoretisch berechneten.

Die Mutterlauge enthält — wenn obige Vorschriften eingehalten werden, nur mehr Spuren von Parasäure, neben einer zweiten, vielleicht isomeren Säure.

Behufs Identificirung der, auf die oben beschriebene Weise erhaltenen Säure mit β -sulfocinchoninsäure wurde diese nach den Angaben von Weidel¹ dargestellt und zeigten beide Säuren in allen ihren Eigenschaften vollkommene Übereinstimmung.

Ferner wurden die Krystallwasserbestimmung, die Verbrennung und die Kalischmelze gemacht.

Die hiebei erhaltenen Resultate waren folgende:

0·3062 Grm. Substanz haben beim Trocknen bei 130°
0·0385 Grm. H₂O verloren.

Gefunden	Berechnet für
$\underbrace{\hspace{10em}}$	$\underbrace{\text{C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3\text{HNO}_2+2\text{aq.}}$
12·57 ⁰ / ₀ H ₂ O	12·45 ⁰ / ₀ H ₂ O

Als Mittel zweier Verbrennungen erhielt ich folgende Zahlen

Gefunden	Berechnet für
$\underbrace{\hspace{10em}}$	$\underbrace{\text{C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3\text{HNO}_2}$
C 47·38 ⁰ / ₀	C 47·43 ⁰ / ₀
H 3·5 %	H 2·76 ⁰ / ₀

¹ Monatshefte f. Chemie, II. Bd., S. 565.

In der Kalischmelze, die nach den diesbezüglichen Angaben der oben citirten Arbeit durchgeführt wurde, erhielt ich eine Oxysäure, die bei der Verbrennung folgende Zahlen gab:

0·1967 Grm. Substanz gaben 0·4561 Grm. CO₂ und
0·0695 Grm. H₂O.

Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₇ NO ₃
C 63·24%	C 63·48%
H 3·92%	H 3·7 %

Diese Säure schmilzt über 315° und zeigt in ihrem Verhalten volle Ubereinstimmung mit den Eigenschaften der von Weide beschriebenen β -oxycinchoninsäure,¹ als auch mit Skraup's Xanthochinsäure,² welche beide letzteren ja ebenfalls zweifellos identisch sind.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Orthochinolinsulfosäure geht beim Erhitzen mit englischer Schwefelsäure bei 240—300° glatt in Parasäure über.
2. Es wird bei dieser Umwandlung intermediär Chinolin abgespalten.
3. Durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Chinolin wird zuerst bei 220° Ortho-, dann bei 240—300° Parachinolinsulfosäure und zwar nur diese beiden gebildet.
4. Auch aus Cinchoninsäure erhält man durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure bei höherer Temperatur die entsprechende Parasäure.

¹ Monatshefte f. Chemie, II. Bd., S. 572.

² Monatshefte f. Chemie, II. Bd., S. 602.
