

**459. Eug. Leillmann: Ueber das Vorhandensein von zwei Reihen anasubstituirter Chinolinderivate.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

In Gemeinschaft mit Hrn. H. Alt<sup>1)</sup> habe ich vor mehreren Monaten eine bei 338° schmelzende Chinolincarbonsäure, welche zweifellos der Anareihe angehört, aus *m*-Amidobenzöösäure vermittelst der Skraup'schen Reaction gewonnen. Dieselbe Säure haben Hr. G. Lange und ich kürzlich<sup>2)</sup> auf einem anderen Wege dargestellt, indem wir die aus *m*-Amidobenzolsulfonsäure erhältliche Chinolinanasulfonsäure mit Cyankalium schmolzen und das entstandene Nitril verseiften. Die nach diesen beiden Methoden bereitete Säure erwies sich in chemischer wie physikalischer Beziehung als deutlich verschieden von einer bei 357° noch nicht schmelzenden Anachinolincarbonsäure, die Schlosser und Skraup<sup>3)</sup> ebenfalls aus *m*-Amidobenzöösäure erzeugt hatten, und die von Skraup und Brunner<sup>4)</sup> ferner noch aus der (aus Amidoterephitalsäure gewonnenen) Orthoanachinolindicarbonsäure durch Abspaltung von Kohlendioxyd erhalten und als »bestimmt« identisch mit der Säure von Schlosser und Skraup erkannt worden war. Auch La Coste<sup>5)</sup> hat aus Chinolinsulfonsäure die über 360° schmelzende Chinolincarbonsäure erhalten, und wahrscheinlich haben auch Bedall und O. Fischer<sup>6)</sup> dieselbe Verbindung unter Händen gehabt.

Hiernach konnte man nicht wohl an der allerdings auffälligen Thatsache des Vorhandenseins zweier Chinolinanacarbonsäuren zweifeln, und ein Erklärungsversuch dieser Isomerieerscheinungen wurde bereits von Alt und mir gemacht.

Diese Beobachtungen forderten naturgemäß dazu auf, auch andere Chinolinderivate, und zwar zunächst die der Anareihe, in dieser Richtung zu untersuchen, und ich glaube den Nachweis liefern zu können, dass auch Chinolinanasulfonsäure in zwei Modificationen vorkommt.

Lange und ich haben kürzlich nachgewiesen, dass die von O. Fischer in Gemeinschaft mit Riemerschmid<sup>7)</sup> durch Sulfurirung

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 237, 318.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 1446.

<sup>3)</sup> Monatsh. f. Chem. 2, 519.

<sup>4)</sup> Monatsh. f. Chem. 7, 153.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XV, 196.

<sup>6)</sup> Diese Berichte XIV, 2574.

<sup>7)</sup> Diese Berichte XV, 1979; s. a. Riemerschmid, Inaug.-Dissertation München 1883.

dargestellte, neben der Orthosäure in geringerer Quantität auftretende Chinolinsulfonsäure nicht (wie man bisher annahm) identisch ist mit der von La Coste und Valeur<sup>1)</sup> auf demselben Wege erzeugten, aber irrthümlich als wasserfrei beschriebenen Chinolinsulfonsäure. Diese letztere erhielten Lange und ich auch aus *m*-Amidobenzolsulfonsäure und wiesen für dieselbe das Vorhandensein der Sulfonsäuregruppe an der Anastelle nach. Für die Richtigkeit dieser Behauptung kann ich jetzt noch anführen, dass, wie demnächst ausführlicher mitgetheilt werden soll, die Orthobromchinolinanasulfonsäure durch Entbromung und gleichzeitige Aufnahme von Wasserstoff in dieselbe Tetrahydrochinolinsulfonsäure übergeht, die aus unserer Anachinolinsulfonsäure durch Anlagerung von Wasserstoff gewonnen wird.

Behufs Aufklärung dieser Verhältnisse habe ich nun die Sulfurirung des Chinolins ausgeführt und neben viel Orthosäure geringere, und zwar etwas wechselnde Mengen der von Lange und mir sowie von La Coste und Valeur beschriebenen Anachinolinsulfonsäure beobachtet. Ich operirte mit einer rauchenden Schwefelsäure, die durch Auflösen von 1 Theil Anhydrid in 2 Theilen englischer Säure bereitet worden war, und verwandte auf 1 Theil Chinolin 5 Theile dieser Säure. Die Einwirkung liess man in einem Luftbade mit einem in die Flüssigkeit eingesenkten Thermometer vor sich gehen, und zwar wurde die Sulfurirung von 20 zu 20° zwischen 180 und 260° ausgeführt und eine, wenn auch nicht bedeutende Zunahme der Quantität der Anachinolinsulfonsäure mit gesteigerter Temperatur constatirt. Das Erhitzen wurde in allen Fällen so lange fortgesetzt, bis eine Probe auf Zusatz von Alkali kein Chinolin mehr abschied; dann versetzte man mit viel Wasser und filtrirte die in reichlicher Menge entstandene Chinolinothiosulfonsäure ab. In dieser Abscheidung konnte bisher nichts Anderes als die Orthosäure nachgewiesen werden. Das Filtrat behandelt man sodann mit gefälltem Baryumcarbonat, sodass ungefähr 95 pCt. der Schwefelsäure neutralisiert werden, giesst vom Baryumsulfat ab und dampft ein. Die nächste Krystallisation besteht in der Regel auch noch lediglich aus der Orthosäure, während die folgenden einen Gehalt an Anasäure dadurch leicht erkennen lassen, dass sie bei kurzem Erhitzen auf 110° zum Theil verwittern. Hierauf gründet sich nun eine höchst bequeme Trennungsmethode der beiden Säuren; man hat die gemischte Krystallisation einfach zu erhitzen, die theilweise verwitterte Masse auf ein feines Drahtsieb zu bringen, sodann durch gelindes Drücken und Reiben mit dem Finger die entwässerten Krystalle zu zerreiben und das feine Pulver durch Schütteln zum Durchfallen zu bringen. Löst man dasselbe nun noch einmal in Wasser und sorgt dafür, dass die Lösung nicht zu concen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 97; s. a. Valeur, Inaug.-Diss. Tübingen 1886.

tritt ist, so erhält man wohl ausgebildete Krystalle, die meist durch ihr vollständiges Verwittern beim Erhitzen eine reine Anasulfonsäure erkennen lassen. Im Nothfall wird die Operation des Durchsiebens noch einmal wiederholt.

Die Anasulfonsäure habe ich nun der Schmelze mit ätzenden Alkalien unterworfen.

Anfangs operirte ich mit einem grossen Ueberschuss von Kalhydrat und führte das Schmelzen so lange fort, bis die Masse wieder dünnflüssiger geworden war und eine hellbraune Farbe angenommen hatte. Löst man nun die Schmelze in nicht zu viel Wasser und neutralisiert möglichst genau mit Essigsäure, so scheidet sich ein graugelbes krystallinisches Pulver ab, welches aus einem Gemisch von Monoxychinolin und Dioxychinolin besteht, deren Trennung keine Schwierigkeiten bereitet. Das

#### Dioxychinolin, $C_9H_8(OH)_2N$

scheidet sich fast vollständig als Chlorhydrat ab, wenn man das Gemisch in der eben ausreichenden Menge heißer concentrirter Salzsäure löst und die Flüssigkeit erkalten lässt. Man gewinnt so gut ausgebildete glänzende, gelbe Nadeln, die sich an trockner Luft halten, beim Behandeln mit Wasser aber sofort in Base und Salzsäure zerfallen. Das so abgeschiedene Dioxychinolin löst man in siedendem Alkohol, giebt dann ein gleiches Volumen Wasser hinzu und verjagt so viel von dem Alkohol in der Wärme, bis eine geringe Trübung entsteht. Beim Erkalten setzt die Flüssigkeit dann grosse, glänzende, grünlich braune Nadeln von reinem Dioxychinolin ab.

	Berechnet	Gefunden
C	67.08	67.22 pCt.
H	4.35	4.68 »

Die Verbindung beginnt sich von  $260^\circ$  an allmählich zu bräunen, schmilzt indessen bei  $320^\circ$  noch nicht. Auf dem Uhrglase verflüssigt sich die Substanz bei sehr hoher Temperatur unter starker Zersetzung. Das Dioxychinolin wird von den üblichen Lösungsmitteln ziemlich schwer aufgenommen. Bemerkt sei noch, dass es nicht gelang, ein Platindoppelsalz zu erzeugen.

Versetzt man die salzaure Lösung, welche vom Dioxychinolin-chlorhydrat abfiltrirt wurde, mit Platinchlorid, so scheidet sich sogleich ein in kleinen Blättchen krystallisirendes Platindoppelsalz von einem

#### Oxychinolin, $C_9H_8(OH)N$

ab. Zur Reinigung wurde dasselbe aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert und in breiten, langen, zerbrechlichen Nadeln von der Zusammensetzung  $(C_9H_7ON \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 4H_2O$  gewonnen, wie folgende Zahlen ergeben:

Ber. für $(C_9H_7ON \cdot HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 9.33	9.34 pCt.
Ber. für $(C_9H_7ON \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 27.79	27.87 pCt.

Dieses so als rein erkannte Salz wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die Lösung des salzauren Oxychinolins nach dem Concentriren durch Ammoncarbonat vorsichtig neutralisiert; hierbei scheidet sich die Base in kleinen, silberglänzenden Blättchen aus, die beim Erhitzen im Capillarröhrchen von  $210^\circ$  an sich leicht bräunen und bei  $224^\circ$  glatt schmelzen. Diese Verbindung muss ihrer Bildungsweise zu Folge Anaoxychinolin sein; sie unterscheidet sich deutlich von den drei vermittelst der Skraup'schen Synthese aus *o*-, *m*- und *p*-Amidophenol entstehenden Oxychinolinen, und somit ist für das aus *m*-Amidophenol entstehende Oxychinolin vom Schmelzpunkte  $235-238^\circ$  die Constitution eines Metaderivates nachgewiesen. Es bestätigt sich also auch hier die Vermuthung, dass metasubstituirte Amine, welche einen mehr negativen Substituenten enthalten, Anaderivate des Chinolins entstehen lassen, während man aus solchen Aminen, die zur Amidogruppe einen mehr positiven Substituenten in der Metabeziehung enthalten, wesentlich metasubstituirte Chinoline gewinnt.

Schmilzt man das Anaoxychinolin mit überschüssigem Kali, so geht dasselbe zum Theil in das oben beschriebene Dioxychinolin über, dessen Auftreten demnach nicht auffallen kann. In Folge dessen gewinnt man bei kurz andauerndem Schmelzen mehr Monooxychinolin, bei länger fortgesetztem dagegen mehr Dioxychinolin.

Durch seinen Schmelzpunkt und einige andere Eigenschaften erweist sich das Oxychinolin identisch mit dem sog.  $\beta$ -Oxychinolin, welches Skraup<sup>1)</sup> aus einem Amidochinolin dargestellt hat; letzteres war seinerseits aus dem zweiten Nitrochinolin, welches bei der Nitrierung neben dem Orthoderivat sich bildet, gewonnen worden, so dass das Amidochinolin vom Schmelzpunkte  $109-110^\circ$  sowie das Nitrochinolin<sup>2)</sup> vom Schmelzpunkte  $72^\circ$  ebenfalls der Anareihe angehören werden.

Das Anaoxychinolin ist aber ferner zweifellos identisch mit dem Oxychinolin Riemerschmid's<sup>3)</sup>. Das ergibt einmal die Ueber-einstimmung des Schmelzpunktes, der von Riemerschmid allerdings mit einer kleinen Abweichung zu  $224-228^\circ$  angegeben wird, dann

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie 5, 538.

<sup>2)</sup> Claus und Kramer, diese Berichte XVIII, 1246.

<sup>3)</sup> Inaug.-Diss. München 1883.

ferner aber die des Wassergehaltes der Platinsalze sowie die sämmtlicher übrigen Eigenschaften und Reactionen auf das Deutlichste.

Es wäre also hier dasselbe Anaoxychinolin aus zwei verschiedenen Sulfonsäuren entstanden. Die Verschiedenheit dieser Sulfonsäuren könnte, wie schon früher hervorgehoben wurde, auf dreierlei Weise erklärt werden.

Einmal liesse sich vermuten, dass die Säuren, welche Riemerschmid und ich der Schmelze mit Alkalien unterworfen haben, chemisch dieselben seien, nur sei erstere wasserfrei, die andere dagegen wasserhaltig krystallisiert gewesen. Dann hätte man aber wohl erwarten müssen, dass ich bei den sehr häufigen, unter den verschiedensten Bedingungen angestellten Krystallisierungsversuchen auch die wasserfreie Modification beobachtet haben würde; das gelang mir aber ebensowenig wie La Coste und Valeur. Ferner wäre dann auffällig, dass Riemerschmid nun seinerseits ausnahmslos die wasserfreie Form erhalten hätte. Infolgedessen dürfte dieser Erklärungsversuch nicht viel Wahrscheinlichkeit für sich beanspruchen können.

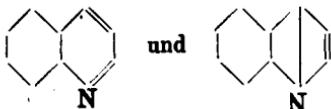
Zweitens könnte man vermuten, dass die Sulfosäure Riemerschmid's die Säuregruppe nicht an der Anastelle enthielte, und dass beim Schmelzen eine Wanderung der Hydroxylgruppe erfolgt sei. Da die Ortho- und Parachinolinsulfosäuren aber wohl bekannte Körper von ganz anderen Eigenschaften sind und beim Schmelzen mit Alkali in die zugehörigen Oxychinoline übergehen, so bliebe für die Säure Riemerschmid's nur noch die mögliche Constitution einer Chinolin-metasulfosäure, und man wäre dann zu der Annahme gezwungen, dass sich in der Schmelze das primär entstandene Metaoxychinolin vollständig in die Anaisomere umgelagert hätte. Eine solche Wanderung der Hydroxylgruppe an das zweitnächste Kohlenstoffatom ist zum Mindesten unwahrscheinlich und, soviel mir bekannt, bisher nicht beobachtet worden.<sup>1)</sup>

Aus diesen Gründen möchte ich mich für die dritte Möglichkeit entscheiden und nehme an, dass bei den Sulfosäuren eine ähnliche feinere Isomerie besteht wie bei den Carbonsäuren der Anareihe und schlage vor, die wasserhaltige von Lange und mir sowie von La Coste und Valeur beobachtete Sulfosäure vorläufig Pseudo-chinolinan-sulfosäure zu nennen, während die Säure Riemerschmid's Chinolinan-sulfosäure heißen möge. Will man sich eine nähere Vorstellung von dieser Isomerie machen, so liegt es am nächsten, ebenso wie bei den beiden Chinolinan-carbonsäuren eine

---

<sup>1)</sup> Die Verwandlung von salicylsaurem Kali in paraoxybenzoësaures Salz beruht offenbar auf einer Veränderung der Carboxylgruppe und gehört nicht hierher.

verschiedene Constitution des Pyridinringes anzunehmen und die Anasulfonsäuren auf die beiden Chinolinschemata:



zurückzuführen.

Der Uebergang beider Sulfonsäuren in dasselbe Anaoxychinolin, also das Verschwinden der Isomerie, hat nichts Befremdliches, wenn man annimmt, dass bei der hohen Temperatur nur die eine Form des Anaoxychinolins beständig ist, und dass also eine Umlagerung der gewöhnlichen in die Pseudoform oder umgekehrt erfolgt.

Zur völligen Sicherstellung wird man allerdings die Riemerschmid'sche Säure, welche abgesehen von einer krystallographischen Messung noch wenig charakterisiert ist, einer eingehenderen Untersuchung unterwerfen müssen, um auch chemische Unterschiede zwischen derselben und der wasserhaltigen Sulfonsäure nachzuweisen. Speciell dürfte es von Interesse sein zu ermitteln, ob etwa beide Sulfonsäuren, wie dieses bei den beiden Carbonsäuren der Fall zu sein scheint, dasselbe Tetrahydroderivat liefern.

Dass Riemerschmid das Dioxychinolin nicht beobachtete, liegt daran, dass, wie ich mich überzeugt habe, beim Schmelzen mit Natronhydrat anstatt mit Kalihydrat, zumal wenn die Temperatur nicht zu hoch gehalten wird, das Monoxychinolin nur sehr geringe Mengen Dioxychinolin entstehen lässt; infolgedessen ist die Verwendung von Natronhydrat behufs Darstellung des Anaoxychinolins vorzuziehen.

Das Vorkommen von isomeren Abkömmlingen des normalen Chinolins, welche dieselben Substituenten an denselben chemischen Orten enthalten, scheint nicht auf die Anaderivate beschränkt zu sein. Ganz neuerdings glauben von Miller und Kinkelin<sup>1)</sup> zwei isomere Dimethylchinoline gefunden zu haben, welche die Methylgruppen an denselben Kohlenstoffatomen enthalten. Zur Erklärung dieser Erscheinung adoptiren sie dieselbe Annahme, die schon früher für die Chinolinanacarbonsäuren von Alt und mir aufgestellt wurde.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1934.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 287, 326.