

466. Albert Edinger: Ueber die Einwirkung von Halogen-schwefel auf aromatische Amine.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 20. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

In Verfolg meiner früheren Untersuchungen über schwefelhaltige Derivate aromatischer Amine¹⁾, d. h. des Chinolins, Isochinolins und Pyridins und deren Abkömmlinge versuchte ich auch, für Kernwasser-stoffe Schwefel einzuführen, und hoffte z. B. zu einem Chinolinsulfid zu gelangen.

Ich habe im Verlauf der diesbezüglichen Versuche Chlorschwefel und zwar sowohl SCl_2 wie S_2Cl_2 , ferner Bromschwefel, S_2Br_2 , und schliesslich Jodschwefel, S_2J_2 , auf die obengenannten Verbindungen zur Einwirkung gelangen lassen.

Als ich zunächst Schwefelbichlorid, SCl_2 , auf Chinolin einwirken liess, erhielt ich bei einer Temperatur von 160° im Schiessrohr drei Körper, welche den Analysen nach folgende Verbindungen repräsentirten:

I. ein Chinolindisulfid ($\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_2\text{S}_2$) oder event. eine Verbindung $\text{C}_9\text{H}_5\text{NS}$.

Durch Molekulargewichtsbestimmung in Naphtalinlösung etc. liess sich ein entscheidendes Resultat bis jetzt nicht ermitteln.

II. ein Monochlorchinolin, wie sich herausstellte, die β -Verbindung.

III. ein Trichlorchinolin.

Die eingehende Untersuchung dieser Körper und ihrer Eigen-schaften habe ich, soweit sie das Chinolin betreffen, im ver-gangenen Sommer gemeinschaftlich mit Hrn. Lubberger ausgeführt; sowohl diese Forschungen über das Chinolin, wie diejenigen über seine Homologen, ferner das Oxychinolin, Isochinolin und Pyridin werde ich demnächst ausführlich im Journal für prakt. Chemie ver-öffentlichen. Einstweilen sei nur mitgetheilt, dass die isolirte Schwefel-base im Allgemeinen die nämlichen Reactionen aufweist, wie das Kraft'sche Thianthren²⁾.

Eine grosse Reihe angestellter Reductions- und Oxydations-Versuche erwiesen, dass die geschwefelte Base von Kaliumpermanganat, Chrom-säure, Salpetersäure vom spec. Gew. 1.1 — 1.2 — 1.3 entweder über-haupt nicht angegriffen oder gänzlich zerstört wurde.

Allein beim Einschliessen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 im Rohr gelang es, während der grösste Theil der Substanz ver-

¹⁾ Vergl. Journ. f. prakt. Chemie 51, 91; ferner Deutsche med. Wochenschrift 1895, No. 24 und Verhandl. deutscher Naturforscher und Aerzte 1895, S. 56.

²⁾ Vergl. diese Berichte 29, 435.

brannte, in äusserst geringer Ausbeute, neben einem Nitroproduct, anscheinend Nicotinsäure vom Schmp. 228—230° zu erhalten.

Bei der Analyse dieses Körpers wurde gefunden: 56 pCt. Kohlenstoff, 4.8 pCt. Wasserstoff.

Da nun für Pyridinmonocarbonsäure 58.5 pCt. Kohlenstoff und 4.0 pCt. Wasserstoff, für Pyridindicarbonsäure 50.3 pCt. Kohlenstoff und 3 pCt. Wasserstoff berechnet werden, und im Rohr die Dicarbonsäure in Monocarbonsäure übergehen kann, so liegt der Schluss nahe, dass wir hier ein Gemenge von zum grössten Theil Monocarbonsäure zum kleineren Theil Dicarbonsäure vor uns haben.

Der Körper zeigt ferner eine starke Stickstoffreaction. Das Auftreten einer Pyridincarbonsäure würde darauf schliessen lassen, dass die Substitution beim Chinolin im Benzolkern vor sich gegangen ist.

Die Base selbst ist ein in prachtvollen Nadeln krystallisirender Körper (Schmp. 306° unter Sublimation).

Unter verminderter Druck von 28 mm sublimirt sie bei 170°; nimmt man die Sublimation unter Beifügung von Kupferpulver — ebenfalls im Vacuum — vor, so tritt keine Entschwefelung ein. — Sie ist unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer löslich in heissem Eisessig, Xylo und Naphtalin. Die meisten Salze dissociiren mit Wasser, die basischen Eigenschaften sind also geringe.

Eine Totalanalyse ergab für Thiochinanthren¹⁾:

Ber. Procente: C 67.9, H 3.14, N 8.9, S 20.0.

Gef. » » 67.57, » 3.63, » 9.62, » 19.4 u. 19.9.

Zur weiteren Charakteristik dieses Körpers wurde das Jodmethyle durch Erhitzen der Base im Rohr mit Jodmethyl auf 150° dargestellt. Dunkelrothe Krystalle, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Schmp. liegt über 360°.

Mit Schwefelsäure wird ein hellgelbes, schön krystallisirendes Sulfat erhalten, das ebenfalls mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisiert.

Die Trennung der obengenannten drei Producte aus dem Schiessrohr geschieht durch Auskochen des Reactionsgemenges mit verdünnter Salzsäure (1:2); hierbei bleibt das Trichlorchinolin ungelöst, das Monochlorchinolin und die Base gehen als salzaure Salze in Lösung.

Die Base scheidet sich ab, wenn man diese Lösung mit Soda oder Alkali bis zur ganz schwach sauren Reaction abstumpft. Im Filtrat der so abgeschiedenen Base wird durch vollkommenes Alkalischmachen das Monochlorchinolin als hellgelbes Oel gewonnen, in Aether aufgenommen, nach dem Verdunsten desselben fractionirt.

¹⁾ Der Base ist dem Krafft'schen Thianthren entsprechend der Name Thiochinanthren beigelegt worden.

Dieses Monochlorchinolin siedet unter 743 mm Druck bei 255° und erwies sich als das langgesuchte, bis dahin nicht darstellbare β -Chlorchinolin.

Diese Verbindung gibt beim Oxydiren mit Salpetersäure im Rohr eine Chlorpyridinmonocarbonsäure.

Da ferner dieser Körper und seine Derivate sich in keiner Hinsicht mit α - und γ -Chlorchinolin und deren Abkömmlingen identisch erweisen, das Chlor aber nachgewiesener Weise im Pyridinkern steht, so ist es unzweifelhaft, dass hier β -Chlorchinolin vorliegt.

Analyse: Ber. Procente: Cl 21.71.

Gef. * * 21.6.

Salzaures β -Chlorchinolin: glänzende, breite Nadeln aus Alkohol, unzersetzt sublimirend und bei 210° unter lebhaftem Schäumen schmelzend.

Analyse: (nach Carius) Ber. Procente: Cl 35.7.

Gef. * * 35.5.

Das Platinsalz krystallisiert mit 2 Mol. Wasser, sein Schmelzpunkt liegt über 300°.

Das Sulfat krystallisiert in glänzenden Nadeln, die bei 250° schmelzen.

Das Bichromat schmilzt bei 119°, krystallisiert in rothgelben Nadeln.

Das Jodmethylat bildet sich schon in der Kälte, sublimirt bei 276°.

Der dritte, bei der Einwirkung von Schwefelbichlorid auf Chinolin erhaltene Körper ist ein Trichlorchinolin vom Schmp. 185—186°.

Diese Verbindung wurde nicht durch Salzsäure gelöst, sondern blieb im Rückstande des Reactionsgemenges und wurde durch Umkrystallisiren mit Eisessig gereinigt.

Analyse: Ber. Procente: Cl 45.8.

Gef. * * 45.4.

Dieses Trichlorchinolin hat keine basischen Eigenschaften mehr, bildet kein Jodmethylat und kein Platinsalz.

Im Verlauf der weiteren Untersuchungen wurde Schwefelbichlorid (S_2Cl_2), nachdem etwa ein dreifacher Ueberschuss desselben mit Chinolin, unter Abkühlung, vermischt war, im offenen Gefäß auf den Siedepunkt von S_2Cl_2 erwärmt (d. h. auf 137°). Hierbei wurde beobachtet, dass sich die Schwefelbase nicht bildet, wohl aber in recht guter Ausbeute β -Chlorchinolin, in geringerer Trichlorchinolin.

Die Ausbeute betrug bei den oben genannten Versuchen:

a) Soweit sich dieselben auf die Reaction im Schiessrohr beziehen, für die Schwefelbase 40 pCt., für Monochlorchinolin 20 pCt., für Trichlorchinolin 10 pCt.

b) Im Oelbad wurden erhalten: 30 pCt. Monochlorchinolin, 15 pCt. Trichlorchinolin.

Erhitze man Chinolin im offenen Gefäss unter Anwendung eines sehr langen Rückflusskühlers mit der 2—3 fachen Menge Chlor-schweifel (S_2Cl_2) auf dem Sandbade bis 200° , so verläuft die Reaction ähnlich wie im Schiessrohr, nur tritt mehr Verharzung ein; es werden aber alle drei Körper gebildet.

Es lag naturgemäss nahe, nach diesen Ergebnissen auch die Einwirkung von S_2Cl_2 auf Chinolin zu studiren. Dabei ergab sich, dass sowohl im offenen, wie im geschlossenen Gefäss jene Verbindung entsteht, welche auf 1 Molekül Chinolin 1 Atom Schwefel enthält (Schmp. 306°).

Chlorsubstitutionsproducte konnten in grösserer Menge nicht isolirt werden. Die Ausbeute beträgt 30—35 pCt. Base.

Chinolin und Bromschwefel.

Bromschwefel (S_2Br_2) wirkt sehr heftig auf Chinolin ein.

Tropft man Bromschwefel langsam zu Chinolin, so entsteht unter bedeutender Wärmeentwicklung und Auftreten von Brom und Brom-wasserstoffdämpfen eine dunkel gefärbte Masse, die beim Erkalten fest wird. Wenn man diese mit Salzsäure (1 Vol. conc. Salzsäure auf 1 Vol. Wasser) auf 80° erwärmt, so entsteht eine schwach gelbe Lösung, indem Monobromchinolin und sehr wenig Tribromchinolin gelöst wird.

Durch Verdünnen mit Wasser fällt aus dem abgegossenen Auszug alles Tribromchinolin aus, während man das Monobromchinolin durch starkes Eindampfen in Form seines salzauren Salzes in schönen Krystallen erhält.

Dieses sublimirt im Schmelzpunktstöhrchen unzersetzt, also genau wie das salzaure β -Bromchinolin.

Die Identität des hier entstandenen Monobromchinolins mit dem von Claus u. Collischonn zuerst dargestellten β -Bromchinolin wurde bewiesen durch Darstellung 1. des Chromates, das genau bei 144 — 145° schmolz, 2. der Pikrates, gelbe Nadeln, Schmelzpunkt 190° , 3. des Platindoppelsalzes, das analysirt wurde und ebenfalls 2 Moleküle Krystallwasser enthielt, wie die analoge Platinverbindung des β -Chlorchinolins.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 4.16, Pt 23.79.
Gef. • • 4.35, • 23.83.

Die Ausbeuten an Monobromchinolin sind derartig, dass man aus 10 g Chinolin circa 4 g Bromverbindung erhält. Es erscheint demnach diese Methode zur Darstellung des β -Bromchinolins empfehlenswerth, da sie weniger zeitraubend und einfacher ist als die Claus-Collischonn'sche Methode.

Das Tribromchinolin schliesslich wurde aus dem beim Ausziehen mit Salzsäure zurückgebliebenen Rückstande gewonnen, und zwar durch Auskochen und Umkristallisiren mit Eisessig. Es krystallisiert und sublimirt in glänzenden Nadeln, die bei 166° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Br 65.5.

Gef. » » 65.5.

Der Körper besitzt keine basischen Eigenschaften mehr. Eine geschwefelte Base wurde unter keinen Umständen bei der Einwirkung von Bromschwefel auf Chinolin gefunden.

Fernere Versuche, die in analoger Weise mit Jodschwefel ange stellt wurden, ergaben keine nennenswerthen Resultate. Aus dem An geführten ergiebt sich, dass Chlorschwefel und Bromschwefel für die Chinolinchemie von ausserordentlicher Wichtigkeit sind, und ich behalte mir vor, diese Reactionen auf die bereits oben erwähnten, dem Chinolin nahe stehenden Körperklassen auszudehnen.

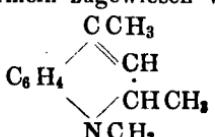
Freiburg i. Br., im October 1896.

467. G. Ciamician: Ueber die Constitution der Basen, welche aus den Indolen durch Einwirkung der Jodalkyle entstehen.

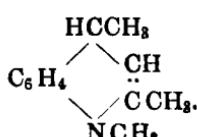
(Eingegangen am 26. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Die Versuche, welche ich in den folgenden Abhandlungen kurz beschreibe, wurden zum Theil schon im vergangenen Jahre ausge führt; ich habe mit deren Veröffentlichung deshalb gezögert, weil ihre Deutung manche Schwierigkeit bot, die auch jetzt nicht vollständig überwunden ist. Dieses, durch E. Fischer's grundlegende Betrachtungen erschlossene Gebiet bedarf zur vollständigen Erforschung noch emsiger Arbeit, doch hoffe ich, dass, nachdem jetzt die neu aufgetretenen Hindernisse bewältigt wurden, es uns möglich sein wird, rascher in dasselbe weiter vorzudringen.

Die Base, welche bis jetzt am eingehendsten untersucht wurde, ist jene, die aus dem Indol oder aus den im Pyrrolring methylirten Indolen durch Einwirkung von Jodmethyl entsteht. Diese Verbindung wurde schon von E. Fischer als Dihydrotrimethylchinolin auf gefasst; ihr ist in Folge der Versuche, die vor einiger Zeit A. Ferratin¹⁾ in meinem Laboratorium ausgeführt hat, eine der fol genden Formeln zugewiesen worden:



oder



¹⁾ Diese Berichte 26, 1811.