

1) Umkrystallisiert. Stbst. (Schmp. 280°): 0.1244, 0.1140 g Stbst.: 0.4263, 0.3902 g CO₂, 0.0700, 0.0699 g H₂O; gef. C 93.50, 93.40, H 6.86, 6.85. — 2) Sublimiert. Stbst.: 0.1064, 0.1240 g Stbst.: 0.3648, 0.4245 g CO₂, 0.0654, 0.0748 g H₂O; gef. C 93.54, 93.42, H 6.30, 6.72; ber. für Tetraphenyl-methan: C 93.70, H 6.30.

Die Identität der erhaltenen Substanz mit Tetraphenyl-methan wurde ferner durch die Nitrierung mit rauchender Salpetersäure nach Gomberg^{1a)} geprüft. Hierbei wurden gelbe, nadelförmige, bei 330° schmelzende Krystalle von Trinitro-tetraphenylmethan erhalten.

Aus der Benzol-Mutterlauge wurden auf Zusatz von Alkohol noch 3.5 g Tetraphenyl-methan abgeschieden (Schmp. 279°); weitere Mengen Alkohol bewirkten die Ausfällung von Benzoylperoxyd (Schmp. 103°). Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieben etwa 5 g einer harzartigen, hellgelben Substanz zurück. Diese wurde mit wäßrig-alkohol. Kalilauge erwärmt und die Lösung nach dem Abkühlen mit Äther ausgeschüttelt; der Äther-Auszug wurde getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand, ein hellgelbes, durchsichtiges Harz, in Alkohol aufgelöst; dieser Lösung wurden salzsaures Semicarbazid, Wasser und Natriumacetat hinzugegeben und das Gemisch 6 Stdn. bis zum schwachen Sieden erhitzt. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz das Reaktionsprodukt bei 166° und erwies sich mit dem Semicarbazon des Benzophenons identisch. Durch Ansäuern der wäßrig-alkohol. Lösung wurden 1.75 g Benzoesäure vom Schmp. 121° erhalten.

Nach der Abscheidung des Benzophenon-Semicarbazons wurde der Rückstand mit α -Naphthylisocyanat behandelt; irgendwelche bestimmten Produkte ließen sich aber nicht nachweisen.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie.

31. N. N. Woroshtzow und J. M. Kogan: Über die Einwirkung der schwefligen Säure und ihrer Salze auf Chinolinderivate (II. Mittel.).

[Aus d. Technologischen Institut zu Moskau.]

(Eingegangen am 9. November 1931.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ haben wir darauf hingewiesen, daß bezüglich der Reaktion mit schwefligsauren Salzen die Derivate des 8-Oxy-chinolins sich ähnlich verhalten wie die des α -Naphthols. Es ist nun interessant, zu verfolgen, wie weit diese Ähnlichkeit bei den besonders für die Naphthalin-Derivate charakteristischen Übergängen ihrer Oxyverbindungen in Aminoverbindungen mittels Ammoniumsulfits besteht. Solches Verhalten der Oxyderivate des Naphthalins ist besonders von Bucherer²⁾ experimentell untersucht und von Woroshtzow³⁾ durch die Annahme der Anlagerung des Bisulfit- bzw. Sulfite-Restes an die Ketoform der Naphthole begründet worden. Völlige Analogie zeigen, wie wir nun festgestellt haben, 8- bzw. 6-Oxy-chinolin und 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5). Ebenso wie bei der Naphthalin-Reihe nehmen wir an, daß bei der Aminierung intermediär ein Anlagerungsprodukt entsteht, und zwar lagert sich die

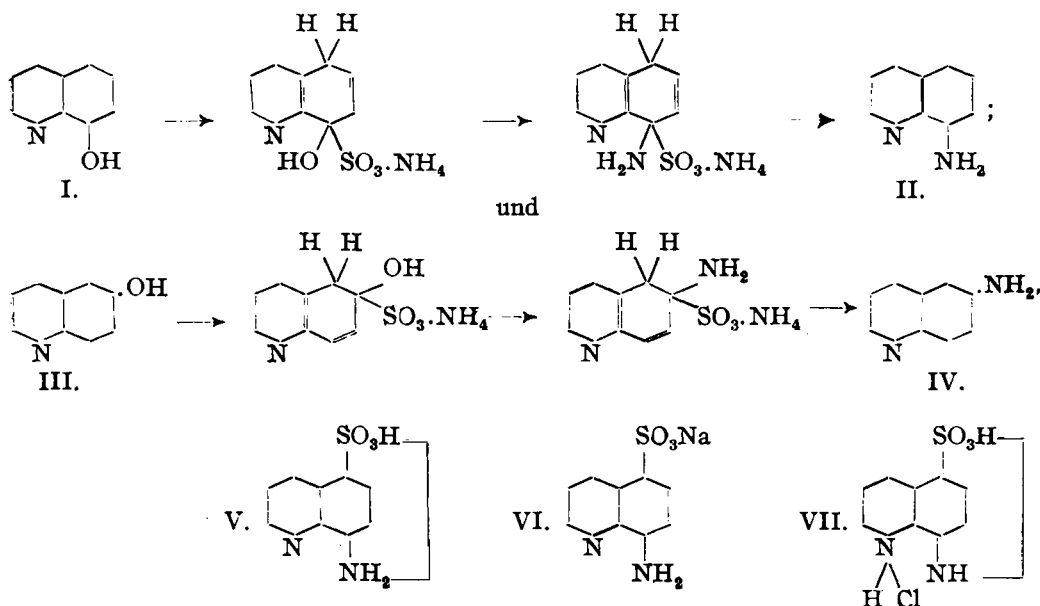
^{1a)} B. 46, 225 [1913].

¹⁾ B. 63, 2354 [1930].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 69, 88 [1904].

³⁾ B. 62, 57 [1929].

schweflige Säure an die Ketogruppe der tautomeren Form des Oxy-chinolins an:



Zur Darstellung von 8-Amino-chinolin (II) wurde das 8-Oxy-chinolin (I) mit Ammoniumsulfid 6–7 Stdn. auf 150–160° im Autoklaven erhitzt. Die Ausbeute des rohen, nach 1-maliger Wasserdampf-Destillation erhaltenen Produktes war nahezu quantitativ. Seine wäßrige Lösung zeigt gelbe Farbe, die durch Ansäuern wesentlich verstärkt wird. Bei der Behandlung des festen 8-Amino-chinolins mit einem geringen Überschuß konz. Salzsäure bildet sich das intensiv rote Monochlorhydrat. Mit viel überschüssiger Salzsäure verschwindet die intensive Färbung, und es entsteht das schwach gelbliche Dichlorhydrat. Auf diese Änderungen der Farbe der Salze des 8-Amino-chinolins hat schon Seka⁴⁾ hingewiesen.

Nach derselben Methode gelang es uns, das aus *p*-Amino-phenol nach Skraup⁵⁾ dargestellte 6-Oxy-chinolin (III) in 6-Amino-chinolin (IV) überzuführen, welches nach dem Krystallisieren aus Wasser breite, farblose Nadeln vom Schmp. 115° bildet. Auch in diesem Falle unterscheiden sich die Chlorhydrate in der Farbe; das Monochlorhydrat ist orangegelblich und das Dichlorhydrat nahezu farblos. Beim Lösen der Dichlorhydrate des 8- sowie des 6-Amino-chinolins in Wasser erhält man intensiv gelbe Färbungen. Zweifelsohne zersetzen sich die Dichlorhydrate beim Verdünnen der wäßrigen Lösungen unter Bildung der intensiver gefärbten Monochlorhydrate. Die 2-säurigen Salze der Amino-chinolins sind also nur in festem Zustande beständig.

⁴⁾ Monatsh. Chem. 45, 287 [1924]; C. 1925, I 1735.

⁵⁾ Monatsh. Chem. 3, 534, 535, 545 [1882]; Beilstein, 3. Aufl. Bd. IV, S. 270.

⁶⁾ La Coste, B. 16, 671 [1883]; Ziegler, B. 21, 863 [1888].

Es erschien uns interessant, nach der erwähnten Methode des Austausches der Oxygruppe gegen die Aminogruppe das Analogon der Naphthionsäure in der Chinolin-Reihe, ausgehend von der leicht zugänglichen 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5)⁷⁾ herzustellen. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) mit Ammoniumsulfid bis auf 150° erhitzt. Beim Lösen des dabei erhaltenen Niederschlages in Wasser und Ansäuern mit nahezu der theoretischen Menge Mineralsäure fällt ein orangerötlicher Niederschlag aus, der nach seiner Analyse der 8-Amino-chinolin-sulfonsäure-(5) entspricht.

Infolge seiner geringen Löslichkeit in Wasser ist in Analogie zur Naphthionsäure die Struktur eines inneren Salzes der Formel V anzunehmen. Aus siedendem Wasser umkrystallisiert, bildet er orangerötliche Nadeln. Diese Färbung behalten auch seine wäßrigen Lösungen. Beim Zusatz von Natronlauge zu einer wäßrigen Suspension von freier 8-Amino-chinolin-sulfonsäure-(5) löst sich diese unter Spaltung des inneren Ringes und Bildung des farblosen Natriumsalzes VI. Aus demselben Grunde zeigt das rohe Aminierungsprodukt keine Orangefärbung, denn das überschüssige Ammoniak im Autoklaven führt zur Bildung des farblosen Ammoniumsalzes. Durch die Bildung des inneren Salzes erhält die 8-Amino-chinolin-sulfonsäure-(5) den basischen Charakter wieder: der Stickstoff des *Py*-Kernes ist dann fähig, 1 Mol. Säure unter Bildung eines 2-säurigen Salzes (VII) zu addieren, z. B. wenn man überschüssige Salzsäure zu dem orangefarbenen Salz zufügt. Man erhält dann das schwach gelbliche 2-säurige Salz, dessen Lösung beim weiteren Verdünnen mit Wasser oder besonders beim Erhitzen Orangefärbung annimmt, was auf die Abspaltung eines Mols Salzsäure hindeutet.

Beschreibung der Versuche.

1. 8-Amino-chinolin: 30 g ($\frac{1}{5}$ Mol.-Gew.) 8-Oxy-chinolin werden mit 120 g der frisch bereiteten Lösung von Ammoniumsulfid (dargestellt aus 30 g 20-proz. Ammoniak und Schwefeldioxyd) und 40 g 20-proz. Ammoniak gemischt und im Autoklaven 6—7 Stdn. auf 150° erhitzt. Auf dem Boden des Autoklaven entsteht ein fester, graubrauner Niederschlag. Die Ausbeute des abgepreßten und mit eiskaltem Wasser gewaschenen Niederschlages beträgt 38 g. Zur Reinigung wird er mit Wasser versetzt und nach Zusatz des doppelten Mol.-Gew. Ätznatron (welches auch das o-Oxy-chinolin binden soll, falls dieses aus irgend welchem Grunde nicht völlig reagiert hat) mit Wasserdampf destilliert. Dabei geht farbloses Öl über, das im Kühler zu hellgelben Krystallen erstarrt. Das an der Luft getrocknete Produkt zeigt dann unter dem Mikroskop kleine Blättchen, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 65—65,5° besitzen. Ausbeute 26,4 g.

0,1326 g Sbst. (im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet): 22,4 ccm N (18°, 747 mm). — 0,1266 g Sbst.: 22 ccm N (21°, 743 mm).

$C_8H_8N_2$. Ber. N 19,44. Gef. N 19,07, 19,22.

2. 6-Amino-chinolin: 3 g 6-Oxy-chinolin, 12 g frisch bereitete Ammoniumsulfid-Lösung und 4 g 20-proz. Ammoniak werden im Rohr 7 Stdn. auf 150° erhitzt. Aus der trüben Lösung des Produktes krystallisieren nach einigen Stdn. breite, schwach graue Nadeln. Der Inhalt von

⁷⁾ K. Matsumura, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 813 [1927].

4 Röhren wird abfiltriert, abgepreßt und an der Luft getrocknet. Ausbeute 10.8 g. Das an der Luft getrocknete Produkt wird 3-mal aus siedendem Wasser umkrystallisiert und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Es schmilzt dann bei 115° und entspricht in allen Eigenschaften der Beschreibung von La Coste.

0.1163 g Sbst.: 20.7 ccm N (25°, 752 mm).

$C_9H_8N_2$. Ber. N 19.44. Gef. N 19.56.

3. 8-Amino-chinolin-sulfonsäure-(5): 45 g ($\frac{1}{5}$ Mol.-Gew.) bei 100° getrockneter 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) werden mit 120 g frisch bereiteter Ammoniumsulfid-Lösung und 40 g 20-proz. Ammoniak im Autoklaven 7 Stdn. auf 150° erhitzt. Der schwach graue bis braune Niederschlag wird kräftig abgepreßt, an der Luft getrocknet (25 g), in 200 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und zur Entfernung geringer Beimischungen abfiltriert. Zu dem Filtrat wird ein ganz geringer Überschuß konz. Salzsäure zugefügt; es fällt dann sofort ein dicker Brei orangefarbener Krystalle des inneren Salzes (V) der 8-Amino-chinolin-sulfonsäure-(5) aus; diese werden abgepreßt, mehreremal mit kaltem Wasser durchgewaschen, 3-mal aus siedendem Wasser umkrystallisiert und im Vakuum 7 Stdn. bei 99° getrocknet.

0.1508 g Sbst.: 0.2676 g CO_2 , 0.0554 g H_2O . — 0.1564 g Sbst.: 0.2758 g CO_2 , 0.0548 g H_2O . — 0.1492 g Sbst.: 16.5 ccm N (23°, 740 mm).

$C_9H_8O_3N_2S$. Ber. C 48.21, H 3.60, N 12.50.

Gef. „ 48.40, 48.12, „ 4.11, 3.92, „ 12.78.

Natriumsalz: 20 g 8-Amino-chinolin-sulfonsäure-(5) werden mit 50 ccm Wasser gemischt und Sodalösung bis zum Verschwinden der roten Farbe zugegeben. Nach dem Filtrieren wird die Lösung auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation abgedampft und dann mit Eis abgekühlt. Die Krystalle werden abgesaugt, zwischen Fließpapier getrocknet, 1-mal aus Wasser und 2-mal aus 80-proz. Alkohol ungelöst. Die so erhaltenen, schneeweißen Krystalle werden zunächst im Exsiccator über Schwefelsäure und dann im Vakuum bei 99° 6 Stdn. getrocknet.

0.1482 g Sbst.: 0.2376 g CO_2 , 0.0474 g H_2O . — 0.1620 g Sbst.: 0.2590 g CO_2 , 0.0486 g H_2O .

$C_9H_7O_3N_2Na$. Ber. C 43.90, H 2.84. Gef. C 43.72, 43.63, H 3.58, 3.42.

Zur Darstellung des salzsauren Salzes wird die chemisch reine 8-Amino-chinolin-sulfonsäure-(5) mit überschüssiger konz. Salzsäure behandelt. Der hellgelbe Niederschlag (mikroskopische Nadeln) wird abfiltriert, stark abgepreßt und im Vakuum-Exsiccator einige Tage über Ätzkali, dann über Schwefelsäure getrocknet.

0.1246 g Sbst.: 12.4 ccm N (24°, 750 mm). — 0.1198 g Sbst.: 11.9 ccm N (21°, 746 mm).

$C_9H_8O_3N_2ClS$. Ber. N 10.74. Gef. N 10.96, 11.03.

Wir setzen unsere Forschungen über den Ersatz der Oxygruppe durch die Aminogruppe in der Chinolin-Reihe fort und untersuchen insbesondere die Anwendung der Sulfid-Reaktion auf Amine der aliphatischen und aromatischen Reihe.