

176. Erich Thilo und Botho Demant: Über das HCl-Additionsvermögen der Metall-8-oxy-chinolate.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. April 1939.)

Aus der Analogie zwischen den innerkomplexen Metall-dimethylglyoxim-Verbindungen und den ebenfalls innerkomplexen Metall-8-oxy-chinolaten und der Tatsache ihrer Löslichkeit in Säuren war zu schließen, daß die Metall-oxychinolate, genau wie die Dimethylglyoxim-Verbindungen¹⁾, Anhydروبases sind.

Um dies nachzuweisen, wurden außer dem 8-Oxy-chinolin selbst wasserfreie und krystallwasserhaltige Metall-oxychinolate von Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Pb, Co, Ni, Cu, Fe(3) und Al mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt. Dabei ergab sich, daß die Metallverbindungen Chlorwasserstoff addieren, und zwar eine solche Zahl von Molekülen HCl pro Molekül Metall-oxychinolat, wie der Zahl der im Komplex enthaltenen Moleküle Oxychinolin, vermehrt um die Wertigkeit des Zentralatoms, entspricht.

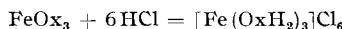
So addiert das Mg-Oxychinolat nach



4 Mol. HCl, das Ba-Oxychinolat nach

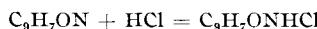


6 Mol. HCl oder das Fe^{III}-Oxychinolat nach



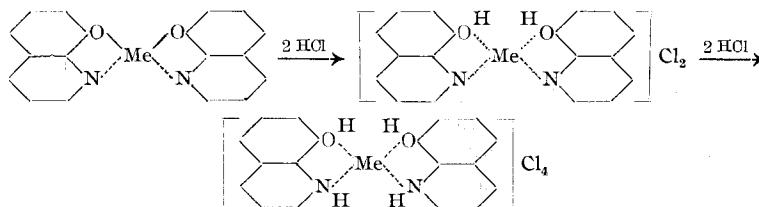
6 Mol. HCl.

Das Oxychinolin selbst lagert nach

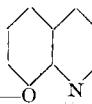
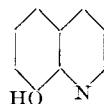
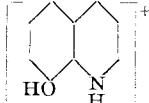


unter Bildung des Oxychinolin-hydrochlorids 1 Mol. Chlorwasserstoff an.

Die Addition von HCl an die Metall-oxychinolate dürfte danach in zwei Schritten erfolgen. Bei dem einen wird aus der freien Anhydروبase das chlorwasserstoffsäure Salz gebildet; beim anderen addieren die N-Atome der Oxychinolinmoleküle noch je 1 Mol. HCl.



¹⁾ Vergl. E. Thilo, Die Valenz der Metalle Fe, Co, Ni, Cu und ihre Verbindungen mit Dioximen. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Enke, Stuttgart, N. F. Heft 13, 1932; Ztschr. anorgan. allgen. Chem. **147**, 196 [1925]; B. **62**, 2990 [1929]; B. **64**, 1441 [1931].

²⁾ Mit Ox wird der Rest  = C₉H₆ON, mit OxH das Molekül  = C₉H₇ON und mit OxH₂ das Ion  = [C₉H₈ON]²⁺ bezeichnet.

Bei der Reaktion der krystallwasserhaltigen Oxychinolate verläuft die HCl-Anlagerung ganz entsprechend. Bei einigen Hydraten bleibt das H₂O im Molekülverband erhalten, bei anderen wird es während der Reaktion abgegeben.

Die Hydrochloride der Metall-oxychinolate sind in Wasser und Alkohol mehr oder weniger leicht löslich. Bei Zugabe von Äther zu ihren Lösungen in wäßrigem Alkohol fallen die meisten in Form feiner Krystalle, mitunter als krystallwasserhaltige Verbindungen, wieder aus.

Während gleichmolekulare wäßrige Lösungen der Hydrochloride der Erdalkali-oxychinolate dasselbe pH wie das Oxychinolin-hydrochlorid selbst zeigen (bei $m/_{100}$ -Lösg. pH 3.4), ist es bei den anderen, besonders denen des Cu(2), Fe(3) und Al merklich kleiner, woraus zu schließen ist, daß die Hydrochloride der Erdalkali-oxychinolate in Wasser entweder weitgehend in die Komponenten zerfallen sind oder daß das im Komplex gebundene Oxychinolinhydrochlorid genau so hydrolysiert wie das freie. Die Hydrochloride der Schwermetall-oxychinolate dürften dagegen, ähnlich wie die Hydrochloride der Metaldimethylglyoxim-Verbindungen, in die innerkomplexen Basen und HCl gespalten sein. In $m/_{100}$ -Lösung wurden folgende pH-Werte beobachtet:

Verb. des ...	OxH	Mg	Ca	Sr	Ba	Zn	Cd	Pb	Hg	Co	Al	Cu	Fe
pH	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.2	3.2	3.2	2.9	2.9	2.9	2.2	1.9

Diese Reihenfolge, die fallender Basenstärke der Metall-oxychinolate entspricht, steht in vollem Einklang mit den bei der analytischen Verwertung der Metall-oxychinolate gemachten Erfahrungen. Während die Oxychinolate der Erdalkalien nur aus alkalischen Lösungen quantitativ fällbar sind, lassen sich die anderen noch aus schwach sauren Lösungen erhalten, besonders die des Kupfers und Eisens, die noch aus verhältnismäßig stark sauren Lösungen quantitativ abzuscheiden sind³⁾.

Beschreibung der einzelnen Verbindungen⁴⁾.

8-Oxy-chinolin: Das farblose Oxychinolin C₉H₇ON nimmt beim Behandeln mit trocknem Chlorwasserstoff genau 1 Mol. HCl auf, wobei es unter Volumenzunahme hellgrünlich-gelbe Farbe annimmt und in C₉H₇ON · HCl übergeht. Aus wäßrigem HCl-haltigem Alkohol entsteht bei Zugabe von Äther die Verbindung C₉H₇ON · HCl + 1 H₂O in Form grünlich-gelber Nadeln, die über CaCl₂ oder beim Erwärmen auf 50° in die wasserfreie Verbindung übergehen. Das Chlorhydrat ist in Wasser sehr leicht löslich, das pH der Lösungen war: für $m/_{10}$ -Lösg. 3.3, $m/_{100}$ -Lsg. 3.4, $m/_{1000}$ -Lösg. 3.7. Das wasserfreie Chlorhydrat addiert im NH₃-Strom 1 Mol. NH₃ unter Bildung von freiem Oxychinolin und NH₄Cl.

Aus HBr-haltiger alkoholisch-wäßriger Lösung des Oxychinolins fällt mit Äther das Monohydrat des Oxychinolin-hydrobromides C₉H₇ON · HBr + H₂O aus.

Magnesiumverbindungen: Wasserfreies Mg(C₉H₆ON)₂ addiert 4 Mol. HCl unter Bildung von braunstichigem weißlich-gelbem [Mg(C₉H₆ON)₂]Cl₄. Das Hydro-

³⁾ Vergl. R. Berg: Die analytische Verwendung von O-Oxychinolin („Oxin“) und seiner Derivate. Enke, Stuttgart 1938.

⁴⁾ Von einer Wiedergabe der Analysenresultate für die einzelnen Verbindungen wird hier abgesehen. Die Resultate und Analysemethoden sind ausführlich in der Dissertation von B. Demant „Über chlorwasserstoffsäure Salze von Metalloxychinolaten“, Berlin 1939, mitgeteilt. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Oxychinolate nach Berg (l. c.) hergestellt.

chlorid ist äußerst hygroskopisch. Bei Zugabe von Äther zu der wäßrig-alkoholischen Lösung läßt sich die Verbindung nicht erhalten, es fällt stets Oxychinolin-hydrochlorid aus.

p_{H} der wäßrigen Lösungen: $m/_{100}$ -Lösg. 3.4, $m/_{1000}$ -Lösg. 3.6.

Calciumverbindungen: Elfenbeinfarbenes, bei $105-110^{\circ}$ im Trockenschränke entwässertes Ca-Oxychinolat-hydrat der Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_8\text{ON})_2$, nimmt 4 Mol. HCl auf unter Bildung der weißlich grünstichigen Verbindung $[\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_8\text{ON})_2]\text{Cl}_4$, die sehr hygroskopisch ist. Calciumoxochinolat-monohydrat $\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_8\text{ON})_2 + \text{H}_2\text{O}$ addiert ohne Wasserverlust ebenfalls 4 HCl, wobei die Substanz unter geringer Volumenzunahme krümelig wird. p_{H} der Lösung in Wasser: $m/_{100}$ -Lösg. 3.4, $m/_{1000}$ -Lösg. 3.6. Wird die wäßrig-alkoholische Lösung des Hydrochlorides mit Äther versetzt, so fällt krystallines hellgelbliches Dihydrat $\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_8\text{ON})_2\text{Cl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ aus.

Strontiumverbindungen: Aus SrCl_2 -Lösung in Wasser fällt durch Zugabe einer alkoholischen Lösung von Oxychinolin nach Zufügen von Ammoniak die hellgelblich-grüne Verbindung $\text{Sr}(\text{C}_9\text{H}_8\text{ON})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ aus. Ein Entwässern dieser Verbindungen läßt sich ohne Zersetzung der Substanz nicht durchführen. Das Dihydrat nimmt unter merklicher Erwärmung 4 HCl auf, wobei die Farbe in hell Gelbbraun übergeht. Bei der Reaktion wird primär ein Teil des Krystallwassers abgegeben, aber nach einiger Zeit wieder aufgenommen, sodaß das Produkt schließlich die Zusammensetzung $[\text{Sr}(\text{C}_9\text{H}_8\text{OH})_2]\text{Cl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ hat. Die Verbindung ist hygroskopisch; sie läßt sich aus wäßrig-alkoholischer Lösung bei Zugabe von Äther umkristallisieren. Bei wochenlangem Stehenlassen über CaCl_2 verliert sie 1 Mol. H_2O , wobei das Monohydrat, $[\text{Sr}(\text{C}_9\text{H}_8\text{ON})_2]\text{Cl}_4 + 1\text{H}_2\text{O}$ zurückbleibt. p_{H} der wäßrigen Lösungen: $m/_{10}$ -Lösg. 3.3, $m/_{100}$ -Lösg. 3.4, $m/_{1000}$ -Lösg. 3.6.

Bariumverbindungen: Aus BaCl_2 -Lösungen fällt mit einer alkoholischen Lösung von Oxychinolin bei Gegenwart von Ammoniak die Verbindung $\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_8\text{ON})_2 \cdot (\text{C}_9\text{H}_7\text{ON})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ als schwach grau-grünlich-gelber krystalliner Niederschlag aus, dessen wäßrige Lösung neutral reagiert ($p_{\text{H}} = 6.9$). Beim Erwärmen auf 105° zersetzt sich diese Verbindung. Bei wochenlangem Stehenlassen über CaCl_2 gibt sie aber beide Moleküle H_2O ab. Das Dihydrat nimmt unter Volumenzunahme und Umfärbung nach hell Gelblich-weiß 6 Mol. HCl auf unter Bildung einer Substanz der Zusammensetzung $[\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_8\text{ON})_4\text{Cl}_6$. Diese ist wegen der Schwerlöslichkeit des BaCl_2 aus Alkohol-Wasser-Mischungen nicht umkristallisierbar. p_{H} der Lösungen: $m/_{100}$ -Lösg. 3.4, $m/_{1000}$ -Lösg. 3.5. Das von J. J. Fox⁵⁾ beschriebene $\text{Ba}(\text{Ox})_2$ wurde nicht untersucht.

Zinkverbindungen: Eigelbes Zinkoxychinolat $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_8\text{ON})_2$ lagert unter Übergang der Farbe in hell-gelblich-weiß 4 Mol. HCl an unter Bildung der Verbindung $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_8\text{ON})_2]\text{Cl}_4$. Aus der alkoholisch-wäßrigen Lösung dieser Substanz fällt mit Äther dieselbe Verbindung in Form glänzender Krystallchen aus. Das hell gelbgrüne Dihydrat $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_8\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ addiert 4 Mol. HCl, wobei unter starker Erwärmung das Krystallwasser abgegeben wird. Das Hydrochlorid ist in Wasser leicht löslich, die Lösung ist gelbgrün. p_{H} : $m/_{100}$ -Lösg. 3.2, $m/_{1000}$ -Lösg. 3.5.

Cadmiumverbindungen: Gelbes $\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_8\text{ON})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ reagiert mit HCl-Gas unter starker Erwärmung und Abgabe des Krystallwassers. Es bildet sich die weiß-gelbe Verbindung $[\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_8\text{ON})_2]\text{Cl}_4$. Aus der wäßrig-alkoholischen Lösung fällt mit Äther ein gelbes Monohydrat $[\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_8\text{ON})_2]\text{Cl}_4 + \text{H}_2\text{O}$, das über CaCl_2 leicht in die wasserfreie Substanz übergeht. Bei 130° zersetzt sich das Hydrat. p_{H} der wäßrigen Lösungen: $m/_{100}$ -Lösg. 3.2, $m/_{1000}$ -Lösg. 3.5.

Quecksilberverbindungen: Ein Oxychinolat des Quecksilbers der üblichen Zusammensetzung ist direkt nicht rein zu erhalten³⁾. Ein sehr nahe nach $\text{Hg}(\text{C}_9\text{H}_8\text{ON})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetztes Produkt entsteht aber, wenn man HgCl_2 in Wasser löst und eine äquimolekulare alkoholische Lösung von Oxychinolin tropfenweise hinzufügt. Es bildet sich zunächst ein käsiger gelber Niederschlag, der beim Stehenlassen über Nacht krystallin wird. Die lufttrockne Substanz enthält etwas (etwa 1 %) zuviel Hg.

Dieses gelbe (unreine) Dihydrat lagert unter Wasserabgabe und Übergang der rein gelben Farbe in Hellgelb 4 Mol. HCl an unter Bildung von $[\text{Hg}(\text{C}_9\text{H}_8\text{ON})_2]\text{Cl}_4$. Reines

⁵⁾ J. G. Fox, Journ. chem. Soc. London **97**, 1122 [1920].

Hydrochlorid entstand durch Fällung der wäßrig alkoholischen Lösung des Rohchlorides mit Äther oder aus der HCl-haltigen Lösung des (unreinen) Hg-Oxychinolat-Hydrates in wäßrigen Alkohol mit Äther.

[Hg(C₉H₈ON)₂]Cl₄: Hg. Ber. 31.61. Gef. 31.49, 31.75. Cl. Ber. 22.99. Gef. 22.96, 22.93.

Das Hydrochlorid ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leichter beim Erwärmen, leicht bei Zugabe von Säuren. Mit Ammoniak fällt aus den Lösungen zunächst (unreines) Hg-Oxychinolat, das bei NH₄OH-Überschuß wieder in Lösung geht. pH der gelben wäßrigen Lösungen: *m*₁₀₀-Lösg. 2.9, *m*₁₀₀₀-Lösg. 3.5.

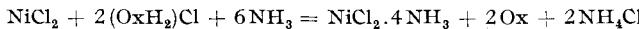
Bleiverbindungen: Wasserfreies, aus ammoniakalischer Lösung hergestelltes, sehr feinpulveriges orangefarbenes Bleioxochinolat Pb(C₉H₆ON)₂ reagiert mit Chlorwasserstoff sehr lebhaft unter Anlagerung von 4 Mol. HCl, wobei die Substanz gelbstichig weiß wird. Die Verbindung [Pb(C₉H₈ON)₂]Cl₄ ist in Wasser mit gelber Farbe löslich. pH der Lösungen: *m*₁₀₀-Lösg. 3.2, *m*₁₀₀₀-Lösg. 3.5. Das aus essigsaurer Lösung gefällte goldgelbe Dihydrat des Bleioxochinolats Pb(C₉H₆ON)₂ + 2H₂O gibt bei 50° 1 Mol. H₂O ab und wird bei 105—110° wasserfrei, wobei die Substanz grobkristallin bleibt. Dieses Produkt bleibt beim Behandeln mit HCl gelb, die Reaktion ist viel weniger lebhaft als die des feinpulverigen Materials. Das Produkt hat aber die gleiche Zusammensetzung [Pb(C₉H₈ON)₂]Cl₄. Das Monohydrat lagert unter Übergang der goldgelben Farbe in hellgelb ohne Abgabe des Wassers ebenfalls 4 Mol. HCl an; es entsteht die Verbindung [Pb(C₉H₈ON)₂]Cl₄ + H₂O. Mit wäßrigem Alkohol bildet sich das in Alkohol schwerlösliche PbCl₂. In kaltem Wasser sind beide Hydrochloride aber unzersetzt löslich.

Kobaltverbindungen: Orangefarbenes Co(C₉H₆ON)₂ + 2H₂O lagert unter Abgabe des Wassers und blau-grüner Färbung 4 Mol. HCl an. Es entsteht die Verbindung [Co(C₉H₈ON)₂]Cl₄. Aus der wäßrig-alkoholischen Lösung fällt das Trihydrat [Co(C₉H₈ON)₂]Cl₄ + 3H₂O in Form blaugrüner Krystalle aus. Über CaCl₂ verliert diese Substanz 2 Mol. H₂O, es hinterbleibt das Monohydrat [Co(C₉H₈ON)₂]Cl₄ + H₂O. Aus den Chlorhydraten entwickelt sich mit konz. H₂SO₄ unter Aufschäumen HCl. Mit AgNO₃ läßt sich aus den wäßrigen Lösungen der Hydrochloride sofort das gesamte Chlor fällen. pH der wäßrigen Lösungen: *m*₁₀₀-Lösg. 2.9, *m*₁₀₀₀-Lösg. 3.5.

Nickelverbindungen: Das hellgrüne Ni(C₉H₆ON)₂ + 2H₂O addiert ohne Abgabe des Wassers 4 Mol. HCl. Die dabei entstehende grünstichig gelbe Verbindung entspricht der Zusammensetzung [Ni(C₉H₈ON)₂]Cl₄ + 2H₂O. An der Zimmerluft nimmt diese Substanz Wasser auf (etwa 4 Mol.). Aus der wäßrig-alkoholischen Lösung ließ sich das Dihydrat nicht wieder erhalten. Um zu beweisen, daß die durch HCl-Anlagerung erhaltene Substanz tatsächlich eine Verbindung darstellt und kein Gemenge, wurde sie nach der früher¹⁾ angegebenen Methode mit trocknem NH₃ behandelt. Während Ni-Oxychinolat-Dihydrat kein NH₃ aufnahm, nahm das Dihydrat des Hydrochlorids unter Übergang der Farbe von Gelb in das Hellgrün des Ni-Oxychinolat-hydrats nach



4 Mol. NH₃ auf. Das hellbraune Gemisch von 1 Mol. NiCl₂ und 2 Mol. (OxH₂)Cl wird beim Überleiten von NH₃ gelbgrau. Es werden nach



6 Mol. NH₃ aufgenommen. pH der wäßrigen Lösungen des Hydrochlorids: *m*₁₀₀-Lsg. 2.9, *m*₁₀₀₀-Lösg. 3.5.

Kupferverbindungen: Das zeisig-grüne Kupferoxychinolat Cu(C₉H₆ON)₂ addiert 4 Mol. HCl, die entstandene Verbindung [Cu(C₉N₈ON₂)]Cl₄ ist dunkelgelb. In Wasser ist sie nur schwer löslich und das unter Zersetzung in CuOx₂ und HCl. Dementsprechend ist diese Verbindung auch nicht aus wäßrig alkoholischer Lösung zu erhalten.

Auch bei dieser Substanz wurden Versuche mit NH₃-Gas ausgeführt. Das dunkelgelbe Hydrochlorid nimmt nach der Gleichung:



4 Mol. NH₃ auf. Das entstandene Gemisch hat zeisiggrüne Farbe wie das freie Cu-Oxychinolat. Aus diesem Gemisch wird mit verd. Ammoniak NH₄Cl gelöst und Cu-Oxy-

chinolat bleibt zurück. Auch ein äquimolares Gemenge von wasserfreiem CuCl_2 und 2 Mol. Oxychinolin-hydrochlorid nimmt nach



4 Mol. NH_3 auf, wobei die Farbe ebenfalls grün wird. Aus dem Reaktionsprodukt des Gemisches löst sich aber zunächst nur das Cu zum blauen Amminkomplex, während das schwerer lösliche Oxychinolin zunächst unlöslich bleibt. Erst nach und nach setzt sich letzteres mit der Cu-Amminlösung um und liefert dabei langsam Cu-Oxychinolat. Das Anlagerungsprodukt von HCl an das Cu-Oxychinolat ist daher sicher als Verbindung anzusprechen. Das pH der (zum Teil zersetzenen) wässrigen Lösung des Hydrochlorides ergab sich zu $m/_{100}$ -Lösig. 2.2, $m/_{100}$ -Lösig. 3.1, was weitgehender Hydrolyse entspricht.

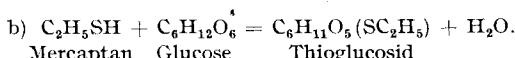
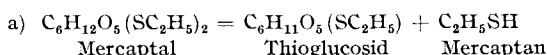
Eisenverbindungen: Das grün-schwarze Ferrioxochinolat $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{ON})_3$ nimmt im HCl-Strom 6 Mol. HCl auf. Das gebildete gelbe Hydrochlorid $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{ON})_3]\text{Cl}_6$ ist äußerst hygroskopisch. Mit Wasser erfolgt weitgehende Hydrolyse unter Ausscheidung von Ferrioxochinolat. Dementsprechend wurden die pH-Werte $m/_{100}$ -Lösg. 1.9, $m/_{1000}$ -Lösg. 2.8 gefunden.

Aluminiumverbindungen: Das gelbe Al-Oxychinolat $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ nimmt auch 6 Mol. HCl unter Volumenzunahme auf, es bildet sich die ebenfalls sehr hygroskopische Verbindung $[\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3]\text{Cl}_6$ mit weißlich-gelber Farbe. pH der wäßrigen Lösungen: $m/100$ -Lös. 2,9, $m/1000$ -Lös. 3,5.

177. Percy Brigi, Karl Gronemeier und Alfred Schulz:
 Kohlenhydrate, XXI. Mitteil.): Über Äthyl-thioglucoside und die
 5,6-Monoaceton-glucose.

[Aus d. Institut für Chemie d. Landwirtschaftl. Fakultät u. d. Institut für Veterinär-Chemie, Universität Berlin.]
(Eingegangen am 19. April 1939.)

Bei Versuchen, Derivate der *al*-Glucose zu Disaccharid-Synthesen heranzuziehen, wurde das Diäthyl-mercaptal der Glucose in nicht ganz konzentrierter salzsaurer Lösung mit Glucose selbst umgesetzt. Dabei verlief die Hauptreaktion so, daß ein Mercaptanrest aus dem Mercaptal herausgelöst und teilweise auf das Zuckermolekül übertragen wurde.



Es bildet sich ein nicht reduzierendes Äthyl-thioglucosid, oder richtiger ein Gemisch von solchen, aus dem das Hauptprodukt auf dem Umweg über sein Tetraacetat rein gefaßt werden konnte. Zwei von Schneider und Mitarbeiterinnen hergestellte Äthylthioglucoside sind schon bekannt, ein stark rechts drehendes, aus Mercaptal durch vorsichtige Mercaptanabspaltung erhalten¹⁾ und als α -Form bezeichnet; ein zweites²⁾, wegen seiner Linksdrehung β -Form genannt, aus Acetobromglucose durch Austausch des Halogens gegen den Mercaptanrest. Wie beim damaligen Stand der Forschung fast selbstver-

*) XX. Mitteil.: Brügel u. Widmaier, B. 69, 1219 [1936].

¹⁾ Schneider u. Sepp, B. **49**, 2054 [1916].

²⁾ Schneider, Sepp u. Stiehler, B. **51**, 220 [1918].