

400. Otto Fischer: Zur Geschichte der Oxychinoline.

[Mittheilung aus d. chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. August.)

Vor einigen Monaten¹⁾ machten Bedall und ich die Mittheilung, dass bei der Sulfurirung des Chinolins zwei isomere Monosulfosäuren gebildet werden, von denen die Orthosulfosäure das bei 75—76^o schmelzende Oxychinolin liefert.

Die zweite Sulfosäure, welcher wohl die Metastellung zukommen dürfte, ist in Wasser leichter löslich als die andere, jedoch durch blosses Umkrystallisiren schwer davon zu trennen.

Zur Trennung der beiden Säuren eignen sich dagegen ihre Kalksalze. Das Orthokalksalz ist viel schwerer in Wasser löslich als das zweite Kalksalz.

Ich habe nun gemeinschaftlich mit Hrn. Riemerschmid diese zweite Sulfosäure sowie das daraus entstehende Oxychinolin näher untersucht.

Wird die Sulfurirung des Chinolins bei Wasserbadtemperatur vorgenommen, so entsteht nur sehr wenig Metasulfosäure (etwa 3 bis 5 pCt.). Durch Erhitzen auf 140—150^o steigt jedoch die Menge der zweiten Säure auf etwa 10—15 pCt. vom angewandten Chinolin.

Die in Wasser leicht lösliche Metasulfosäure krystallisirt meist in langen, dünnen, farblosen Nadeln.

Zur Reindarstellung der Oxychinoline ist es jedoch nicht nothwendig, vorher die Sulfosäuren zu trennen, da nur das Orthooxychinolin mit Wasserdampf destillirt, das Metaderivat bleibt als sehr schwer löslicher krystallinischer Rückstand. Um das Letztere im reinen Zustande zu gewinnen, wird zweckmässig aus Holzgeist krystallisirt. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich das Metaoxychinolin in farblosen, seideglänzenden Nadeln ab.

In Wasser ist die Verbindung sehr schwer löslich, ebenso in Ligroin, leicht in Alkohol, in Benzol und in Holzgeist löst sie sich ziemlich leicht, sehr wenig dagegen in Aether. Der Schmelzpunkt ist sehr schwer genau zu bestimmen, er liegt bei etwa 230^o.

Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung in der Kälte keine Färbung, beim Erwärmen tritt schwache Rothfärbung ein.

Das Platinsalz bildet braungelbe, in Wasser ziemlich schwer lösliche, glänzende Prismen.

Methyläther. In derselben Weise wie die Orthoverbindung lässt sich auch der Metakörper mittelst Jodmethyl in das entsprechende Anisol umwandeln.

¹⁾ Diese Berichte XV, 683.

Dasselbe bildet ein helles, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, welches unter theilweiser Zersetzung bei 275° unter 720 mm Druck siedet. Der destillierte Methyläther färbt sich am Licht zuerst dunkelgelb, später röthlich.

Mit Platinchlorid bildet die Methylverbindung ein sehr hübsches braungelbes, in Wasser schwer lösliches Doppelsalz, welches aus heisser Lösung in langen Prismen anschießt. Das Pikrat ist ebenfalls sehr schwer löslich in Wasser und krystallisirt in dünnen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Das Oxalat ist sowohl in Wasser wie in Alkohol sehr leicht löslich und bildet seideglänzende Nadeln.

Mit einer von Wischnegradsky und Butlerow¹⁾ aus Chinin erhaltenen Base C₁₀H₉NO hat unser Methyläther eine grosse Aehnlichkeit; die beiden Körper unterscheiden sich, soviel bisher darüber bekannt, nur in der Löslichkeit der Oxalate. Die Chininbase bildet nämlich ein in Wasser und Alkohol ziemlich schwer lösliches Oxalat, während das unserige Salz sehr leicht löslich ist.

Von sonstigen Derivaten des Metaoxychinolins sind augenblicklich noch in Arbeit das entsprechende Amidochinolin, sowie die sehr hübsch krystallisirenden Halogenverbindungen.

Bezüglich der beiden Cyanchinoline aus den Sulfosäuren möge hier noch eine Beobachtung Platz finden, welche geeignet ist, die Versuche von Bedall und mir zu ergänzen. In der Absicht, das Orthocyanchinolin etwas genauer zu untersuchen, wurde eine beträchtliche Quantität reines orthosulfosaures Natron mit Cyankalium der Destillation unterworfen. Das Destillat enthielt jedoch keineswegs bloß die Orthoverbindung, sondern in überwiegender Menge das Metacyanchinolin.

Da die angewandte Sulfosäure die ganz reine Orthosäure war, welche beim vorsichtigen Schmelzen mit Aetznatron keine Spur von Metaoxychinolin lieferte, so findet also beim Schmelzen mit Cyankalium, wahrscheinlich in Folge der sehr hohen Zersetzungstemperatur, eine Umlagerung statt. Wir haben den Versuch mehrere Male wiederholt, dabei jedoch trotz Abänderung der Versuchsbedingungen stets das gleiche Resultat erhalten.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, auf eine vor kurzem von Skraup gegen Bedall und mich gerichtete Anmerkung einige Worte zu erwiedern. Hr. Skraup sagt²⁾:

»An diese Versuche möchte ich nur die Bemerkung knüpfen, die Bedall und Fischer zweifellos nur mit Rücksicht auf meine bevorstehende Publikation unterlassen haben, dass dieses Resultat, zu dem

¹⁾ Diese Berichte XII, 2093.

²⁾ Diese Berichte XV, 894.

sie vor kurzer Zeit gelangt sein wollen, für sie schon von vornherein klar lag, nachdem sie lange schon vor ihrer ersten Mittheilung über das α -Oxychinolin von der synthetischen Darstellung der Oxychinoline Kenntniss hatten und damals schon, nicht erst vor kurzem, von der Anwendbarkeit meiner Methode überzeugt waren.«

Ich war sehr überrascht, in der citirten Abhandlung von Hrn. Skraup eine derartige Bemerkung gerade gegen Bedall und mich gerichtet zu finden. Dass man nach Hrn. Skraup's Methode Oxychinoline darstellen könne, haben wir, wie wohl jeder in diesem Capitel etwas bewanderte Chemiker sehr wohl gewusst, wir verstehen jedoch nicht, was Skraup's Methode mit unserer Bearbeitung der Chinolinsulfosäuren zu thun hat. Die Chinolinsulfosäure ist im Jahre 1869 von Lubavin in Baeyer's Laboratorium entdeckt worden. Schon damals wurden Versuche gemacht, daraus Oxychinolin zu gewinnen, was jedoch nicht gelang.

Gewiss stand es uns daher frei, diese früheren Versuche wieder aufzunehmen. Da man die Stellung der Sulfogruppe in der Chinolinsulfosäure beim Beginn unserer Arbeit nicht kannte, so war es bei der grossen möglichen Zahl von isomeren Oxychinolinen keineswegs vorauszusagen, dass unsere Methode zu identischen Derivaten führen würde, wie die von Hrn. Skraup.

Um die Stellung der Oxygruppe in unserem α -Oxychinolin festzustellen, sind wir vom Cyanchinolin ausgegangen, welches wir in die Metachinolinbenzcarbonsäure überführten. Wir glaubten noch damals¹⁾, wie dies ja auch in der betreffenden Abhandlung ausgesprochen wurde, Metaoxychinolin vor uns zu haben. Als dann die zweite Chinolinsulfosäure entdeckt wurde, wurde unsere Ansicht natürlich unsicher. Zu ungefähr gleicher Zeit wurde dann Skraup's Patentbeschreibung der Oxychinoline bekannt²⁾, worin mitgetheilt wird, dass nur das Orthooxychinolin mit Wasserdämpfen flüchtig sei. Erst dann, nicht früher, veranlasste ich Hrn. Bedall zum Vergleich mit unserem Oxychinolin das Orthooxychinolin nach Hrn. Skraup's Methode darzustellen, wobei die Identität beider Körper erkannt wurde.

Ich glaube, dass es in der Chemie ein allgemein üblicher Brauch ist, zwei auf verschiedenem Wege erhaltene Körper mit einander zu vergleichen.

Zum Schluss will ich noch bemerken, dass die Darstellung des α -Oxychinolins nach unserer Methode bei weitem bessere Ausbeuten liefert als die Methode von Hrn. Skraup.

1) Diese Berichte XIV, 2570.

2) Vergl. z. B. Chemiker-Zeitung 1881, S. 792.