

## 227. J. Herzfeld: Ueber einige Derivate des Toluchinolins.

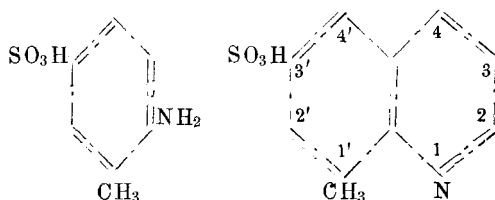
Durch die Veröffentlichungen von Fischer und Willmack<sup>1)</sup> über Toluchinolinsulfosäure sehe ich mich genöthigt, einige noch nicht abgeschlossene Versuche über denselben Gegenstand kurz mitzuthemen.  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -chinolinmonosulfosäure, ( $N:CH_3:SO_3H$ , 1:1':3').

Als Ausgangsmaterial diene mir *o*-Amidotoluol-*m*-sulfosäure, welche ich mir nach der Methode von Neville und Winther<sup>2)</sup>, durch Erhitzen von reinem Orthotoluidin mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf 200—230° darstellte. Diese wurde nach Skraup's Methode in Methylchinolinsulfosäure übergeführt.

50 g *o*-Toluidin-*m*-sulfosäure wurden mit 17 g Nitrobenzol, 85 g Glycerin und 70 g Schwefelsäure, nachdem die erste, stürmische Reaction vorüber war, 7 Stunden lang auf dem Sandbad vorsichtig zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Produkt in die sechsfache Menge Wasser eingetragen und die ausgeschiedene Säure durch Kochen mit viel Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält schön ausgebildete, farblose, schwerlösliche Prismen. Die Ausbeute war fast gleich der angewandten Sulfosäure.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8 \cdot CH_3 \cdot SO_3H \cdot N$
C	53.7	53.81 pCt.
H	4.3	4.03 »

Diese Verbindung besitzt, die Richtigkeit der für die angewendete *o*-Toluidinsulfosäure angenommenen Constitution vorausgesetzt, die Constitution:



*o*-Amido-*m*-toluolsulfosäure.  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -chinolinsulfosäure.

$\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -methylchinolin. Beim Schmelzen der fein gepulverten Sulfosäure mit dem Zwei- bis Dreifachen Aetznatron, welchem die Hälfte seines Gewichtes an Wasser zugefügt worden war, erhält man die Oxyverbindung, welche in derselben Weise isolirt wurde, wie das aus  $\alpha$ -Chinolinsulfosäure dargestellte  $\alpha$ -Oxychinolin. Die Schmelze hatte eine gelbbraune Farbe. Mit Wasserdämpfen ist die Oxyverbindung nicht flüchtig. Sie wurde daher durch Extrahiren mit Aether isolirt, wobei sie in bei 200° schmelzenden Nadeln gewonnen wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 440.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 1944.

Die Ausbeute betrug 33 pCt. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine gelbbraune Färbung. In Alkohol ist die Verbindung etwas schwerer löslich, als die später beschriebene  $\delta$ -Oxyverbindung.  $\alpha$ -Methyl- $\delta$ -chinolinmonosulfosäure, (N:CH<sub>3</sub>:SO<sub>3</sub>H, 1:1':4').

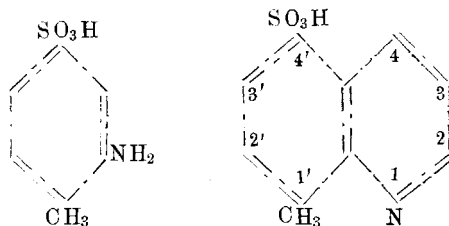
Zur Darstellung dieser Säure diente die *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfosäure, die ich nach Weckwarth<sup>1)</sup> durch Sulfuriren und Nitriren von Toluol darstellte. Die Säure trennte ich sorgfältig von der gleichzeitig entstehenden *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure, welche sich durch die Leichtigkeit ihrer Kalk- und Bleisalze auszeichnet. Die Nitrotoluolsulfosäure wurde alsdann in ammoniakalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff reducirt. Aus der concentrirten Lösung erhält man schliesslich *o*-Amidotoluol-*p*-sulfosäure in Nadeln und Prismen, deren wässrige Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung giebt, während die *p*-Amidotoluol-*o*-sulfosäure in Rhomboëdern krystallisirt und die wässrige Lösung mit Eisenchlorid sich roth färbt.

45 g *o*-Amidotoluol-*p*-sulfosäure wurden nun wie oben mit 16 g Nitrobenzol, 50 g Glycerin und 66 g Schwefelsäure 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden auf dem Sandbad erhitzt. Die Ausbeute an Methylchinolinsulfosäure war fast gleich der angewandten Menge Sulfosäure.

Die  $\alpha$ -Methylchinolin- $\delta$ -sulfosäure krystallisirt aus Wasser in sehr charakteristischen, flächenreichen Krystallen von prismatischem Habitus.

	Gefunden	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>3</sub> .SO <sub>3</sub> H.N
C	53.65	53.81 pCt.
H	4.21	4.03 »

Die Constitution der *o*-Amidotoluol-*p*-sulfosäure ist durch Arbeiten von Beck<sup>2)</sup>, Beilstein und Kuhlberg<sup>3)</sup>, Engelhardt und Latschinoff<sup>4)</sup>, Weckwarth<sup>5)</sup>, Hayduck<sup>6)</sup> festgestellt. Die Constitution wird durch folgendes Schema versinnlicht, woraus sich für die zugehörige Methylchinolinsulfosäure die Formel



*o*-Amido-*p*-toluolsulfosäure.  $\alpha$ -Methyl- $\delta$ -chinolinsulfosäure.

ergiebt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 172, 193.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1869, 211.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 155, 21.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1869, 621.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. 172, 193.

<sup>6)</sup> Ann. Chem. Pharm. 172, 204.

$\delta$ -Oxy- $\alpha$ -methylchinolin. Die Schmelze wurde in derselben Weise vorgenommen, wie oben. In der Hitze ist die Schmelze schwarz, in der Kälte dunkelgrün. Das durch Ausschütteln mit Aether isolirte Oxymethylchinolin ist schwer löslich in Chloroform, löslich in Alkohol und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Der Schmelzpunkt liegt über  $260^{\circ}$ . Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine röthlich-braune Färbung.

Zu denselben Körpern versuchte ich durch Sulfuriren des Skraup'schen Toluchinolins zu gelangen.

Als Ausgangsmaterial wählte ich die zwischen  $246$ — $248^{\circ}$  siedenden Antheile eines fabrikmässig dargestellten Toluchinolins an. Nach Skraup ist dies der Siedepunkt des Orthotoluchinolins.

1 Theil Toluchinolin wurde mit 10 Theilen rauchender Schwefelsäure 8 bis 9 Stunden im Oelbade bei  $135$ — $140^{\circ}$  erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde alsdann vorsichtig portionsweise unter Umrühren in die 3 bis 4fache Menge Wasser eingetragen. Schon bei der jetzt eintretenden, bedeutenden Wärmeentwicklung schied sich fast alle gebildete Sulfosäure aus.

Eine leicht lösliche Sulfosäure, die sich zugleich gebildet, wurde durch Kochen des Filtrats mit Baryt als Barytsalz gewonnen.

Die Ausbeute betrug 100 pCt. bezüglich 33 pCt. der angewandten Menge Toluchinolin.

Zur vorläufigen Orientirung bezeichne ich die erste der gebildeten Säuren mit (a), die zweite mit (b).

*o*-Toluchinolin(a)monosulfosäure. Die Säure ist erst in viel siedendem Wasser löslich und krystallisirt daraus in schuppenartigen, rhomboëdrischen Blättchen. Krystallwasser enthielt die Säure nicht. Die Alkalisalze sind leicht, die Baryt-, Kalk-, Silber- und Kupfersalze schwer löslich.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_9H_5 \cdot CH_3SO_3H \cdot N$
C	53.95	53.71	53.81 pCt.
H	4.60	4.35	4.03 »

(a) Oxyorthotoluchinolin. Die wieder in derselben Weise ausgeführte Schmelze hatte eine schwarzbraune Farbe. Der Oxykörper wurde mit Wasserdämpfen destillirt und so in fast analysenreinem Zustand in farblosen Blättchen erhalten. Charakteristisch ist der vanilleähnliche Geruch. Der Schmelzpunkt liegt zwischen  $94$ — $96^{\circ}$ . Aus Benzol oder Chloroform erhielt man grosse, messbare Krystalle, die dem Anschein nach monoklin sind. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt der Körper in dünnen Nadelchen. Schwerlöslich in Wasser und Aether, löst er sich sehr leicht in Chloroform, Alkohol, Benzol, Ammoniak, Säuren und verdünnten Alkalien. Setzt man zur alkoholo-

lischen Lösung Wasser, so färbt sich die Lösung gelb. In verdünnter, alkoholischer Lösung giebt Eisenchlorid eine schwarzgrüne Färbung, die sich beim Zusatz von kohlen-saurem Natron nicht verändert. Eisenoxydulsulfat giebt eine braunschwarze Färbung.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_5 \cdot CH_3(OH)N$
C	75.41	75.47 pCt.
H	5.8	5.66 »

*o*-Toluchinolin(b)monosulfosäure. Aus dem Barytsalz erhielt ich die Säure in schönen, prismatischen Krystallen. Die in Wasser leicht lösliche Säure bildet auch ein in Wasser leicht lösliches Barytsalz.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_9H_5 \cdot CH_3 \cdot SO_3H \cdot N$
C	53.72	54.1	53.81 pCt.
H	4.3	4.6	4.03 »

(b)Oxyorthotoluchinolin. Die Schmelze der (b)Sulfosäure mit Natron war dunkel gefärbt. Das entstandene Oxymethylchinolin war mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und wurde durch Extraktion mit Aether erhalten, woraus es in büschelförmig gruppierten Nadeln krystallisirt. Bei  $85^\circ$  erweicht die Verbindung und schmilzt erst bei  $92-93^\circ$ .

Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine intensiv grüne Färbung, welche auf Zusatz von kohlen-saurem Natron braun wird.

Sie ist schwer löslich in Aether, hingegen löslich in Chloroform und Alkohol mit gelber Farbe.

Die Ergänzung dieser noch sehr lückenhaften Versuche behalte ich mir vor.

Berlin, Organ. Laborat. der Techn. Hochschule.

## 228. Otto Korn: Ueber einige Derivate des Nitro- $\beta$ -Naphtochinons.

(Eingegangen am 8. April.)

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des  $\beta$ -Naphtochinons wurde das Phenylazo- $\beta$ -naphtol,  $C_6H_5-N=N-C_{10}H_6-OH(\beta)$  benutzt, welches nach der von Liebermann angegebenen Methode<sup>1)</sup> in grösseren Mengen dargestellt wurde. Hierbei ist zu bemerken, dass nach Zusatz des Anilinsalzes und des Kaliumnitrits zu der exact ausgefallten

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2860.