

**369. J. Herzfeld: Ueber einige Derivate des Toluchinolins.**

(Eingegangen am 4. Juli.)

Bei meiner durch eine Mittheilung von Fischer und Willmack veranlassten vorläufigen Publication über Toluchinolinderivate<sup>1)</sup>, hatte ich auch zwei Sulfosäuren beschrieben, welche aus einem fabrikmässig hergestellten Toluchinolin unbekanntem Ursprungs dargestellt waren. Ich hatte dieselben vorläufig mit (*a*) und (*b*) Toluchinolinsulfosäure bezeichnet und wegen des Siedepunktes des wiederholt fraktionirten Toluchinolins die Vermuthung ausgesprochen, dass sie Sulfosäuren des *o*-Toluchinolins seien.

Um diese Frage zu erledigen, habe ich die Sulfosäure des reinen, synthetisch dargestellten *o*-Toluchinolins und, als ich hier nur die eine der beiden früheren Sulfosäuren erhielt, auch die Sulfosäure des *p*-Toluchinolins untersucht und verglichen.

Die Untersuchung hat ergeben, dass nur meine frühere (*b*) Säure vom *o*-Toluchinolin abstammt, die (*a*) Säure dagegen zum *p*-Toluchinolin gehört, und dass demnach das fabrikmässig dargestellte Material, von dem ich ausgegangen war, trotz des scheinbar constanten, dem *o*-Toluchinolin naheliegenden Siedepunktes, ein Gemenge von *o*- und *p*-Toluchinolin war.

Bei nicht reinem Ausgangsmaterial an Toluidin lassen sich demnach die entstehenden isomeren Toluchinoline noch schwerer trennen, als die isomeren Toluidine selbst. Dagegen lässt sich in dem Gemenge der isomeren Toluchinoline ein Gehalt an *p*-Toluchinolin leicht durch Sulfuriren an der schwer löslichen Sulfosäure erkennen.

Die erlangten Daten erlaube ich mir im Folgenden kurz berichtend nachzutragen.

**Orthotoluchinolinmonosulfosäure.**

Als Ausgangsmaterial benutzte ich *o*-Toluchinolin vom Siedepunkt 248° (corr.), welches ich nach bekannter Vorschrift von Skraup aus reinem *o*-Toluidin darstellte und wiederholt fraktionirte.

*o*-Toluchinolinsulfosäure wurde aus derselben durch Sulfuriren wie früher mit rauchender Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1.89 dargestellt. Jedoch erst nach längerem Stehen schied sich aus der in Wasser gelösten Reaktionsmasse die Säure in glänzenden, prismatischen, farblosen Nadeln aus. Die Säure, wie ihr Baryt- und Kalisalz sind sehr leicht löslich.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 903.

*o*-toluchinolinsulfosaurer Baryt ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in wasserfreien rhombischen Tafeln, die, bei 130° getrocknet, ergaben:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8(SO_3Ba)N$
BaSO <sub>4</sub>	39.1	39.8 pCt.

*o*-toluchinolinsulfosaures Kalium krystallisirt aus Wasser, in welchem es sehr leicht löslich ist, wasserfrei in grossen Tafeln.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8(SO_3K)N$
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	66.23	66.6 pCt.

*o*-Oxytoluchinolin. Die Natronschmelze ergab eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Base, die in heisser Sodalösung löslich ist, und am leichtesten dadurch gereinigt werden kann, dass man die Lösung in Soda mit Säure genau neutralisirt. Vorsichtig erhitzt sublimirt der Körper in büschelförmig gruppirten Nadeln. Gegen 240° beginnt er zu verkohlen und schmilzt zwischen 245—248°. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine röthlich-braune Färbung. Bei 105° getrocknet ergab die Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8 \cdot OH \cdot N$
C	75.80	75.47 pCt.
H	5.82	5.66 »

*o*-Methoxytoluchinolin. Gleiche Theile Oxytoluchinolin und Kali wurden in Methylalkohol gelöst und mit der berechneten Menge Jodmethyl auf dem Wasserbade während mehrerer Stunden am Rückflusskühler erhitzt, bis der Geruch nach Jodmethyl verschwunden war. Hierauf wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Natronlauge versetzt und mit Aether erschöpft. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein dickflüssiges, dunkelroth gefärbtes Oel, das in der Kälte nicht erstarrte und zwischen 225—230° destillirte.

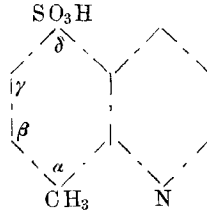
Platinsalz. Dasselbe krystallisirt aus heissem, verdünntem Alkohol in gelbgefärbten, in Wasser und Aether schwer löslichen Nadeln. Bei 120° getrocknet ergab die Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_8 \cdot OCH_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$
Pt	27.16	27.09 pCt.

Beim Vergleich der eben beschriebenen Sulfosäure und der daraus dargestellten Oxyverbindung mit den in meiner früheren Mittheilung als *o*-Toluchinolin(*b*)sulfosäure und (*b*)Oxytoluchinolin bezeichneten Körpern ergab sich die völlige Identität derselben, und ebenso zeigten sie sich als identisch mit den ebendasselbst von mir synthetisch aus *o*-Amido-*p*-toluolsulfosäure dargestellten, als  $\alpha$ -Methyl- $\delta$ -chinolinsulfosäure und  $\delta$ -Oxy- $\alpha$ -methylchinolin bezeichneten

Verbindungen. Die früher von mir gemachte Schmelzpunktsangabe der Oxyverbindungen hat sich dabei als unrichtig herausgestellt, nachdem diese Körper ganz analysenrein erhalten worden waren.

Die Constitution der durch Sulfurirung von *o*-Toluchinolin entstehenden Säure ist demnach:



$\alpha$ -Methyl- $\delta$ -chinolinsulfosäure.

#### Paratoluchinolinmonosulfosäure.

Das angewandte *p*-Toluchinolin, aus reinem *p*-Toluidin nach Skraup dargestellt, siedete bei 259—261° (corr.). Die wie oben hieraus gewonnene *p*-Toluchinolinsulfosäure erwies sich als sehr schwer löslich in Wasser. Beim Eintragen der Reaktionsmasse in Wasser schied sich fast alle Säure sofort aus. Sie krystallisirt in schuppenförmigen Blättchen. Die Alkalisalze sind leicht, die Baryt-, Kalk-, Kupfersalze dagegen schwer löslich.

*p*-toluchinolinsulfosaures Baryum ist in Wasser schwer löslich und konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Das Salz wurde bei 130° getrocknet.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8(SO_3Ba)N$
$BaSO_4$	38.9	39.8 pCt.

*p*-toluchinolinsulfosaures Kalium ist in Wasser leicht löslich. Bei 130° getrocknet gab es:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8 \cdot SO_3K \cdot N$
$K_2SO_4$	66.02	66.6 pCt.

*p*-Oxytoluchinolin. Die Natronschmelze ergab einen mit Wasserdämpfen flüchtigen Körper, von vanilleähnlichem Geruche. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 95—96°. Er sublimirt und destillirt unzersetzt und krystallisirt leicht aus Chloroform und Benzol in farblosen Nadelchen. Wegen seiner Löslichkeit in heisser Sodalösung lässt er sich auch mit Vortheil auf oben angegebene Weise reinigen. Die Base ist schwer löslich in Wasser. Mit Eisenchlorid giebt sie in alkoholischer Lösung eine grüne Färbung.

Platinsalz. Dasselbe krystallisirt in zarten, orangegelben Nadeln, die schwer löslich in Wasser und Aether sind.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_8.OH.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$
Pt	26.7	26.98 pCt.
H <sub>2</sub> O	4.8	4.7 »

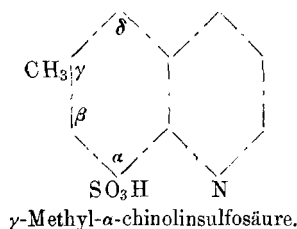
*p*-Methoxytoluchinolin. Die Darstellung geschah wie bei der *o*-Verbindung. Der ätherische Auszug hinterlässt eine dickflüssige, braunroth gefärbte ölige Masse von schwachem Geruche. Beim Destilliren geht ein gelbbraunes Oel über.

Platinsalz. Aus der salzsauren Lösung des Aethers fällt das Salz als brauner, krystallinischer Niederschlag, der sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether ist.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_8.OCH_3.HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$
Pt	24.6	24.1 pCt.
H <sub>2</sub> O	9.1	8.8 »

Diese Resultate erweisen die Identität der *p*-Toluchinolin-sulfosäure und des *p*-Oxytoluchinolins mit den früher von mir als Toluchinolin(*a*)sulfosäure und (*a*)Oxytoluchinolin bezeichneten Körpern. Die gleiche Uebereinstimmung ergibt sich für die von Fischer und Willmack<sup>1)</sup> synthetisch aus *p*-Amido-*m*-sulfosäure dargestellten und als  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -chinolinsulfosäure und  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -methylechinolin beschriebenen Verbindungen.

Die Constitution der durch Sulfurirung von *p*-Toluchinolin entstandenen Säure ist demnach



Berlin, Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule.

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