

199. Ad. Claus und P. Stegelitz: Zur Kenntniss der Chinolin-*p*-sulfonsäure und der von ihr derivirenden Betaïne.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 14. April.)

Vor etwa einem Jahre hatte ich (diese Berichte XVIII, 366) mitgetheilt, dass die Chinolin- β -carbonsäure (die sogen. Cinchoninsäure) sowohl, wie die Chinolin-*p*-sulfonsäure bei dem gewöhnlichen Verfahren zur Darstellung der Ester nicht diese Ester, sondern die mit ihnen isomeren Betaïne entstehen lassen¹⁾; zugleich hatte ich hervorgehoben, dass dabei die beiden Säuren sich jedoch wesentlich verschieden verhalten, insofern die Cinchoninsäure direct mit den Halogenalkylen Additionsproducte, die halogenwasserstoffsauren Salze der Betaïne, liefert, während die Chinolin-*p*-sulfonsäure solche Additionen zu geben nicht im Stande ist und nur durch Umsetzung ihrer Metallsalze mit Halogenalkylen zu den Betaïnen gelangen lässt. Später hatte ich denn beiläufig (diese Berichte XVIII, 1308) erwähnt, dass die beiden Arten von Betaïnen — die Chinolin- β -carbonsäurebetaïne und die *p*-Sulfonsäurebetaïne — wie in ihrem Verhalten gegen Kalilauge, so auch in Betreff ihrer Fähigkeit, Halogen additionell aufzunehmen, sich in ganz charakteristischer Weise unterscheiden. In letzterer Hinsicht haben wir besonders das Chinolin-*p*-sulfonsäureäthylbetaïn und das entsprechende Benzylbetaïn untersucht.

Das Chinolin-*p*-sulfonbenzylbetaïn entsteht leichter, wie die entsprechende Aethylverbindung: es genügt, das Silbersalz der *p*-Sulfonsäure mit Benzylchlorid oder -bromid einige Zeit bei Wasserbadtemperatur zu digeriren, um die Umsetzung zu bewirken. Nach Auswaschen des Reactionsproductes mit Aether erhält man aus ihm durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser das Betaïn rein in grossen, glänzenden Krystallen, deren krystallographische Verhältnisse nach den Untersuchungen des Hrn. Beckenkamp die folgenden sind:

Monosymmetrisch:

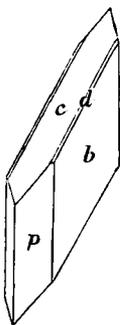
$$\beta = 123^\circ 39'; a : b : c = 0.8411 : 1 : 0.1778.$$

Gelbe Kryställchen, deren längste Kante durchschnittlich $\frac{1}{2}$ —1 mm beträgt.

$$p = (110) = \infty P; b = (010) = \infty P \infty;$$

$$c = (001) = 0 P; t = (011) = P \infty.$$

¹⁾ Zu ähnlichen Resultaten ist in jüngster Zeit Hr. Hantzsch (diese Berichte XIX, 33) auch für die Nicotinsäure, die Pyridin- β -sulfonsäure etc., ohne jedoch, wie es scheint, von meiner oben erwähnten Mittheilung Kenntniss genommen zu haben, gelangt.



Die Prismenzone ist immer glänzend, die Basis dagegen regelmässig matt mit einem schmalen, etwas glatten Rande. Zwischen Basis und Symmetrie zuweilen die sehr schmale Abstumpfung t .

Optische Axenebene, die Symmetrieebene; auf der Basis tritt eine Axe mit geringer Neigung gegen deren Normale aus; die Auslöschung bildet auf der Symmetrieebene mit der Basiskante einen Winkel von 51° .

Es wurden:

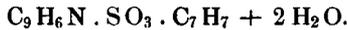
	Beobachtet	Berechnet
Die äusseren Winkel:		
(110):(010) =	55° 0'	—
(011):(010) =	79° 55'	—
(001):(110) =	63° 0'	—
(011):($\bar{1}10$) =	70° 0'	69° 05'
(011):(110) =	58° 0'	56° 07'

Ferner die ebenen Winkel:

Die Prismenkanten auf (001)

	Beobachtet	Berechnet
100° 0'	100° 0'	99° 52'
$< \beta$ auf (010)		
123° 0'	123° 0'	123° 39'

Die Krystalle enthalten Krystallwasser, welches sie beim Erhitzen auf 100°C . vollständig verlieren. Sie entsprechen in ihrer Zusammensetzung der Formel:



	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	10.39	10.75 pCt.
C	64.36 ¹⁾	64.22 » 1)
H	4.75 ¹⁾	4.35 » 1)

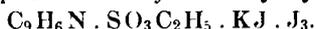
Mit Säuren bildet das Benzylbetaïn — wie die Betaïne der Chinolin-*p*-sulfonsäure überhaupt — nur bei Gegenwart von überschüssiger Säure Salze, die höchst unbeständig sind. Auch das Platindoppelsalz, das als schön gelber Niederschlag ausfällt, ist nur schwierig rein zu erhalten, da es beim Auswaschen ebenfalls der Dissociation anheim fällt. Gegen Alkalien sind diese Betaïne im Ganzen ziemlich beständig, und unsere frühere Angabe (diese Berichte XVIII, 366), dass das Aethylbetaïn beim Erwärmen mit Kalilauge direct die Sulfonsäure regeneriren lasse, beruht auf einem Irrthum, der daher rührt, dass damals für die Reaction ein noch freie Sulfonsäure enthaltendes Präparat verwendet war. Weder durch

¹⁾ Für die entwässerte Substanz.

Alkalien, noch durch Aetzbaryt oder Silberoxyd, noch durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf höhere Temperatur kann man aus den Betaïnen die Sulfonsäure wieder erhalten. Lässt man die genannten Reagentien gelinde einwirken, so resultirt aus den Versuchen unverändertes Betaïn, wird aber die Einwirkung forcirt, so erhält man rothe, verharzte Körper als Producte, die, in Wasser und Alkohol löslich, bisher in keine zur Untersuchung geeignete Form gebracht werden konnten. Ich halte diese Substanzen für secundäre, aus zuerst entstandenen, alkylirten Chinolin-*p*-sulfonsäuren durch Verharzung gebildete Producte, so dass also für die Einwirkung von Alkalien auf die Betaïne der Chinolin- β -carbonsäure einerseits, auf die Betaïne der Chinolin-*p*-sulfonsäure andererseits nur insofern ein Unterschied bestände, dass die Verseifung der ersteren so leicht erfolgt, dass die primär entstehenden alkylirten Chinolin- β -carbonsäuren (vergl. diese Berichte XVIII, 1310) als solche erhalten werden, während die Einwirkung der Alkalien auf die letzteren erst unter solchen Umständen eintritt, bei welchen diese an und für sich zur Verharzung geeigneten Verbindungen einer derartigen Veränderung anheim fallen.

Während, wie schon früher erwähnt, diese Betaïne der Chinolin-*p*-sulfonsäure direct mit Halogenen keine Additionsproducte liefern, erhält man schöne, krystallisirende Verbindungen, wenn gleichzeitig Jodkalium etc. mit den Halogenen zur Reaction gebracht werden:

Chinolin-*p*-sulfonäthylbetaïnjodjodkalium:



Zur Darstellung dieser Verbindung bringt man eine concentrirte Lösung des Betaïns in Wasser mit überschüssiger Jodjodkaliumlösung heiss zusammen. Beim Erkalten scheiden sich braune, prachtvoll metallisch glänzende Krystallnadeln in reichlicher Menge aus. Man saugt von ihnen die Mutterlauge ab und trocknet sie zwischen Thonplatten im Vacuum. Ein Auswaschen der Krystalle, die man bei richtiger Concentration in beträchtlicher Grösse erhält, mit Wasser ist nicht statthaft, da dabei sofort Zersetzung erfolgt. Die lufttrockne Substanz ergab bei der Analyse die folgenden, auf die oben gegebene Formel stimmenden Resultate:

	Gefunden	Berechnet
C	17.33	16.84 pCt.
H	1.80	1.40 »
K	5.09	4.97 »
J	65.21	64.79 »

Beim Erhitzen auf 100⁰ C. verlieren die Krystalle Jod, und zwar wurde in einem Versuch, der bis zum constanten Gewicht fortgesetzt

war, ein Verlust von 15.79 pCt. constatirt. Dieser entspricht genau einem Atom Jod, für welches sich 16.19 pCt. berechnen.

In Wasser löst sich die Verbindung mit grosser Leichtigkeit, jedoch unter Zersetzung, Abspaltung von freiem Jod, auf, was auf das unzweifelhafteste schon am Geruch erkannt wird. Leitet man einen Dampfstrom in die wässrige Lösung, so ist in kurzer Zeit alles Jod entfernt, und aus der concentrirten Lösung krystallisirt in den charakteristischen, farblosen Krystallen das unveränderte Aethylbetaïn aus, während die dabei bleibende Mutterlauge, die neben wenig Betaïn nur Jodkalium enthält, eine schwach grüne Fluorescenz zeigt.

Die entsprechende Bromverbindung wird in analoger Weise aus dem Betaïn durch Behandeln mit einer Brombromkaliumlösung erhalten. Sie krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösung in schönen, goldgelben Nadeln aus, die jedoch sehr unbeständig sind und schon beim Trocknen zwischen Thonplatten bei gewöhnlicher Temperatur Brom verlieren — daher ergeben die Analysen auch ein Minus an Brom.

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_6N \cdot SO_3 \cdot C_2H_5 \cdot KBr_4$
Br	49.4	48.63	53.69 pCt.
K	6.65	—	6.54 »

Chinolin-*p*-sulfonbenzylbetaïnjodjodkalium.

$C_9H_6N \cdot SO_3C_7H_7 \cdot KJ \cdot J_3$. — Diese Verbindung, in gleicher Weise, wie oben beschrieben, dargestellt, unterscheidet sich von dem entsprechenden Aethylderivat durch seine Farbe: sie bildet nicht röthlichbraune, sondern mehr bläulich metallisch schillernde Krystallnadeln, die beim Erhitzen auf $100^{\circ} C$. ein Atom Jod abgeben und bei stärkerem Erhitzen etwa bei $200^{\circ} C$. unter Zersetzung zusammenschmelzen. Ihr Verhalten gegen Wasser ist das gleiche, wie oben angegeben. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
J	59.80	60.05 pCt.
K	4.74	4.61 »

Die entsprechende Bromverbindung bildet kleine, gelbe, sehr leicht veränderliche Nadelchen.

Auch die Chinolin-*p*-sulfonsäure selbst bildet mit Jodjodkalium eine ähnliche Doppelverbindung, doch muss zu ihrer Darstellung ein Gemisch der concentrirten Lösungen der Säure einerseits und von Jodjodkalium andererseits schon mehrere Wochen lang stehen am besten so, dass man von Zeit zu Zeit etwas in Alkohol gelöstes Jod zusetzt.

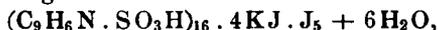
Die in prachtvoll grün metallisch glänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung wird durch Wasser sofort in Jod, Jodkalium und unveränderte Sulfonsäure zerlegt. Beim vorsichtigen Erhitzen auf 100° C. giebt sie Wasser ab, ohne sich wesentlich unter Jodabspaltung zu zersetzen. Erst beim Erhitzen auf höhere Temperatur, etwa bei 200° C., entwickeln sich sichtbar Joddämpfe und erst bei 250° C. etwa erfolgt ein theilweises Zusammenschmelzen. — Was die Zusammensetzung dieser Verbindung anbetrifft, so scheint dieselbe keine constante zu sein, jedenfalls ist sie eine ziemlich complicirte. Während die aus einem Gemisch der Säure und Jodjodkaliumlösung erhaltene erste Krystallisation einen Wassergehalt von 2.4 pCt. ergab und bei der Analyse im nicht entwässerten Zustand

C	36.15	—	pCt.
H	3.30	—	›
K	3.27	3.29	›
J	24.49	24.36	•

finden liess, zeigte die aus derselben Lösung erhaltene zweite Krystallisation nur einen Wassergehalt von 1.53 pCt. und liess im entwässerten Zustand finden:

K	3.26	pCt.
J	24.13	›

Die in der ersten Analyse gegebenen Zahlen stimmen sehr genau auf eine Verbindung der Formel:



für diese berechnet sich:

C	36.3	pCt.
H	2.9	›
K	3.27	›
J	24.5	›

Mit Quecksilberchlorid, Cadmiumchlorid etc. geben die Betaïne der Chinolin-*p*-sulfonsäure krystallinische Verbindungen, welche beim Vermischen der concentrirten wässrigen Lösungen als klumpige Niederschläge ausfallen und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Genauer untersucht haben wir bis jetzt:

das Chinolin-*p*-sulfonäthylbetaïn-Quecksilberchlorid.

$C_9H_6N \cdot SO_3 \cdot C_2H_5 \cdot HgCl_2$ bildet, aus heissem Wasser umkrystallisirt, lange, farblose Nadeln, die wasserfrei sind und noch nicht bei 250° C. schmelzen. — Die bei der Analyse erhaltenen Resultate sind folgende:

	Gefunden	Berechnet
Hg	39.33	39.37 pCt.
Cl	13.64	13.98 ›

Die Untersuchung anderer derartiger Doppelsalze wird fortgesetzt.
Freiburg i./Br., April 1886.