

601. Ad. Claus und P. Küttner: Zur Kenntniss der Chinolin-sulfonsäuren; Einwirkung von Brom.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 8. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Einwirkung von Brom auf Chinolin-*o*-sulfonsäure ist schon früher von Lubavin einmal geprüft worden. Er erhielt dabei ein bei 147—150° schmelzendes Product, welches er der Analyse nach für ein Gemenge von Tribromchinolin und Tetrabromchinolin angesprochen hat, ohne jedoch die eine oder andere Verbindung in reinem Zustand isolirt zu haben.

Wenn man in eine wässrige Lösung von Chinolin-*o*-sulfonsäure, die von aussen gut abgekühlt wird, Brom tropfenweise einträgt, so wird beim Umschütteln das Brom absorbirt, indem sich in reichlicher Menge ein gelber, krystallinischer Niederschlag ausscheidet; die Aufnahme des Broms findet statt, bis etwa 1 Molekül Brom auf 1 Molekül der Säure zugesetzt ist, ein weiterer Zusatz von Brom wird nicht mehr absorbirt. — Das ausgeschiedene Product giebt beim Abfiltriren und Trocknen reichlich Bromdämpfe aus, und ebenso wird beim Auswaschen mit Wasser von diesem Brom aufgenommen. In Aether, Chloroform etc. ist die Verbindung unlöslich, dagegen in heissem Alkohol, wie in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Werden diese Lösungen eingedampft, so liefern sie wesentlich wieder unveränderte Chinolin-*o*-sulfonsäure. Offenbar ist demnach diese unter der Einwirkung von Brom in der Kälte gebildete Verbindung nichts anderes als ein Additionsproduct von Brom und Chinolin-*o*-sulfonsäure, dass jedoch so wenig beständig ist, dass seine Isolirung bis jetzt nicht gelungen ist. — Unsere nächsten Versuche sollen mit dem Ester in Chloroform- resp. Aetherlösung vorgenommen werden; voraussichtlich wird aus diesen Lösungen die Gewinnung eines Bromadditionsproductes eher möglich sein.

Lässt man Brom bei Wasserbadtemperatur auf die wässrige Lösung der Chinolin-*o*-sulfonsäure einwirken, so entsteht Anfangs wie es scheint, derselbe gelbe Niederschlag des Additionsproductes; dieser löst sich aber schnell wieder zu einer klaren Flüssigkeit auf, und nach und nach entsteht nun bei fortgesetztem Erhitzen ein neuer, dunkler gefärbter, krystallinischer Niederschlag. — Um diese Reaction zu beendigen, sind auf einen Gewichtstheil Sulfosäure etwa 3 Gewichtstheile Brom nöthig, was unter Berechnung des unvermeidlichen Verlustes an Brom dem Verhältniss von 3 Molekülen Brom auf 1 Molekül Sulfonsäure entspricht. — In der gelblich gefärbten wässrigen Lösung sind nur noch sehr geringe Mengen organischer Substanz, dagegen in beträchtlicher Menge Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure ent-

halten. — Das ausgeschiedene Product ist im wesentlichen ein Tribromchinolin, das durch gleichzeitige Verdrängung der Sulfongruppe und Substitution zweier Wasserstoffatome durch Brom gebildet ist, entsprechend der Gleichung:



Und eine andere Einwirkung von Brom auf die Chinolin-*o*-sulfonsäure — etwa so, dass nur die Sulfongruppe, oder nur ein Wasserstoffatom substituirt würde — scheint nach unseren Versuchen nicht zu ermöglichen zu sein.

Das Tribromchinolin wird aus der rohen Reaktionsmasse am besten durch Sublimation gewonnen. Man erhält sogleich eine reinweisse dichte, filzartige, aus feinen Nadelchen bestehende Masse, während durch Umkrystallisiren aus Lösungsmitteln die anhängenden, gefärbten harzigen Verunreinigungen nur sehr langsam wegzuschaffen sind. — In Aether und heissem Alkohol lösen sich die Krystalle leicht, schwieriger in Chloroform, unlöslich sind sie in Wasser. — Aus Chloroform erhält man die besten Krystalle: feine, seidenglänzende Nadeln. Von concentrirten Säuren wird das Tribromchinolin ebenfalls gelöst und fällt aus diesen Lösungen beim Verdünnen mit Wasser als lockere, krystallinische Masse aus. Die reinen Krystalle schmelzen constant bei 198° C. (uncorr.) zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer langstrahlig-krystallinischen Masse erstarrt.

Eine Brombestimmung ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
Br	65.35	65.57 pCt.

Salze dieses Tribromchinolins darzustellen, gelingt nicht; ja selbst das Platindoppelsalz scheint nicht existenzfähig, wenigstens blieben alle unsere unter den verschiedensten Umständen angestellten Versuche, ein solches darzustellen, erfolglos.

Auch den von Lubavin angestellten Versuch, die Einwirkung im geschlossenen Rohr auszuführen, haben wir wiederholt; dabei erhielten wir bei Anwendung von 3 Molekülen Brom auf 1 Molekül Sulfonsäure das von Lubavin beschriebene, gelbbraune Product, aus dem wir durch Auswaschen mit kaltem Chloroform leicht die braunen harzigen Producte entfernen, und dann durch Sublimation in guter Ausbeute das Tribromchinolin mit dem Schmelzpunkt 198° C. gewinnen konnten. Wendet man mehr als 3 Moleküle Brom auf 1 Molekül Säure an, so nimmt dem entsprechend die Bildung der braunen harzigen Producte zu, und dasselbe ist der Fall, wenn die Erhitzungstemperatur über 100° C. gesteigert wird. — Es scheint demnach aus der Orthosulfonsäure kein anderes definirbares Product, als das beschriebene Tribromchinolin zu erhalten zu sein; doch haben wir die Versuche,

aus dem braunen Harze ein höher gebromtes Chinolin zu isoliren, noch nicht aufgegeben.

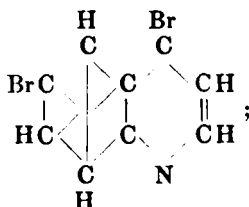
In wesentlich anderer Weise, wie bei der Orthosulfonsäure, verläuft die Einwirkung von Brom in der Kälte auf die Chinolin-*p*-sulfonsäure; trägt man 1 Molekül Brom in die kaltgehaltene wässrige Lösung von 1 Molekül Parasulfonsäure tropfenweise ein, so tritt jedesmal an der Berührungsstelle eine lebhafte Reaction ein; das Brom verschwindet sofort, und aus der anfangs entstandenen Trübung bildet sich nach einiger Zeit ein dichter, gelber Niederschlag. Da sich bei der Untersuchung der von diesem Niederschlag abfiltrirten wässrigen Lösung ergab, dass dieselbe noch etwa die Hälfte der in die Reaction eingeführten Chinolin-*p*-Sulfonsäure unverändert enthielt, so wurde der Versuch unter sonst gleichen Umständen mit 2 Molekülen Brom auf 1 Molekül Säure wiederholt. Der Verlauf der Reaction ist der gleiche, wie oben beschrieben, nur ist die Menge des unter diesen Umständen erzeugten Niederschlages eine bedeutend grössere, und in der wässrigen Lösung ist unveränderte Parasulfonsäure nicht mehr vorhanden. Das erhaltene Product aus beiden Versuchen ist genau das nämliche. Nach dem Filtriren, Auswaschen mit Wasser — wodurch keine Veränderung hervorgerufen wird — und Trocken wird durch Auflösen in concentrirten Säuren und Fällen dieser Lösungen mit Wasser aus beiden Producten leicht eine farblose, flockig krystallinische Substanz erhalten, welche beim Umkrystallisiren aus Aether farblose, lange Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 124°C . (uncorr.) liefert. Dieselben Krystalle werden auch bei der Sublimation des getrockneten Rohproductes direct erhalten. Die Analyse liess die Verbindung erkennen als ein:

Bibromchinolin $\text{C}_9\text{H}_5\text{Br}_2\text{N}$.

	Gefunden	Berechnet
Br	59.35	59.23 pCt.

Wir haben dieses so gewonnene Bibromchinolin, um über die Stellung der Bromatome wenigstens bis zu einem gewissen Grad Aufschluss zu erlangen, zunächst der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen und dabei eine Monobrompyridindicarbonsäure erhalten, welche allen ihren Eigenschaften nach mit der, kürzlich von mir und Collischonn (diese Berichte XIX, 2763) beschriebenen, aus Brompropylchinolinbibromid etc. erhaltenen Säure identisch ist. — Ob ausser dieser Bromchinolinsäure, wie bei der citirten Reaction, noch ein anderes Oxydationsproduct — es wäre etwa eine Oxalylbromanthranilsäure zu erwarten — entsteht, darüber haben unsere Versuche noch kein definitives Resultat ergeben. Jedenfalls aber geht aus der angeführten Thatsache hervor, dass in diesem Bibromchinolin ein Bromatom am Benzolkern und das zweite

Bromatom am Pyridinkern angelagert ist. Und zwar ist das letztere offenbar an derselben Stelle des Pyridinkernes angelagert, an welcher in dem kürzlich von mir und Collischonn beschriebenen, durch Substitution aus den Additionsproducten des Chinolins entstehenden, Monobromchinolin das Bromatom sich befindet; und das ist aller Wahrscheinlichkeit nach die γ -Stellung. Da nun ferner das die Sulfongruppe verdrängende Bromatom, den bekannten Analogien nach zu schliessen, auch an die von der Sulfongruppe eingenommen gewesene — also in unserm Fall an die Parastellung — getreten ist, so ergibt sich für unser Bibromchinolin als mindestens sehr wahrscheinlich die folgende Strukturformel:



Um diese Frage definitiv zur Entscheidung zu bringen, lasse ich die Untersuchungen über dieses Bibromchinolin fortsetzen. Zugleich habe ich das von La Coste durch directe Bromirung erhaltene Bibromchinolin¹⁾, für das der Schmelzpunkt zu 124°—126°C. angegeben ist, darstellen lassen, um dasselbe auf Identität mit unserer Verbindung zu prüfen; die Oxydation wird darüber in einfachster Weise Aufschluss geben.

Setzt man zu der wässrigen Lösung der Chinolin-*p*-sulfonsäure in der Kälte mehr als 2 Moleküle Brom, so wird das letztere nur sehr langsam und nur bei heftigem Schütteln des Reaktionsgefässes absorbirt, und es bildet sich eine entsprechende Menge eines neuen Tribromchinolins. Das letztere ist in kaltem Aether sehr schwer löslich und kann, da das Bibromchinolin in kaltem Aether leicht löslich ist, durch dieses Lösungsmittel leicht von diesem getrennt werden. Leichter und in grösserer Menge erhält man dieses Tribromchinolin, wenn man die Chinolin-*p*-sulfonsäure bei Wasserbadtemperatur mit 3 Molekülen Brom am besten im geschlossenen Rohr zur Umsetzung bringt. Aus dem braungefärbten Rohproduct gewinnt man durch Lösen in concentrirter Säure und Fällen dieser Lösung mit Wasser und durch nachheriges Umkrystallisiren dieser Fällung aus Alkohol, oder einfacher direct durch Sublimation die reine Verbindung in seidenglänzenden, langen Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 170° C. (uncorr.) zeigen. — Eine Brombestimmung ergab folgende Zahl:

¹⁾ Diese Berichte XIV, 917.

Gefunden
Br 65.26

Berechnet für $C_9H_4Br_3N$
65.57 pCt.

Unzweifelhaft ist dieses Tribromchinolin von dem zuerst beschriebenen, aus der Chinolin-*o*-sulfonsäure erhaltenen verschieden. Ob eins von beiden mit dem von Lubavin¹⁾ durch directe Bromirung des Chinolins dargestellten Tribromchinolin, für das der Schmelzpunkt zu 173°—175° C. angegeben ist, identisch ist, darüber werden die Untersuchungen, die in meinem Laboratorium fortgesetzt werden, in Bälde, hoffe ich, entscheiden.

Wie die vorstehend beschriebenen Versuche gezeigt haben, dass eine Bromirung der Ortho- und Para-Sulfonsäure²⁾ des Chinolins nicht ohne gleichzeitige Eliminirung der Sulfongruppe gelingt, so scheint es auch mit der Nitrirung zu stehen. — Wir haben in dieser Beziehung zunächst mit der Chinolin-*o*-sulfonsäure Versuche ausgeführt. — Weder concentrirte, rauchende Salpetersäure allein, noch auch im Gemisch mit concentrirter Schwefelsäure wirkt bei 100° C. auf diese Säure ein. Erst wenn im geschlossenen Rohr auf 160° C. erhitzt wird, tritt die Bildung einer Nitroverbindung ein. Der Röhreninhalt, welcher nach vierstündigem Erhitzen auf diese Temperatur eine hellgelbe Flüssigkeit darstellt — beim Oeffnen der Röhre zeigt sich ein bedeutender Druck — giebt beim Verdünnen mit Wasser keinen Niederschlag, wenn aber diese verdünnte Lösung mit Alkali neutralisirt wird, dann entsteht, unter Rothbraunfärben der Lösung, eine voluminöse gelbe Ausscheidung. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol liefert dieses Product feine, farblose Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 89° C. (uncorr.), die sich durch ihre Eigenschaften, sowie durch eine Stickstoffbestimmung leicht als Orthonitrochinolin erkennen liessen.

Gefunden
N 16.35

Berechnet für $C_9H_6(NO_2)N$:
16.09 pCt.

In diesem Fall ist also mit aller Sicherheit nachgewiesen, dass beim Verdrängen der Sulfongruppe die eintretende Nitrogruppe an den Chinolinkern glatt in diejenige Stellung tritt, welche vorher die Sulfongruppe eingenommen hatte. — Freilich ist es hier bei der Nitrirung gelungen, einfach die Sulfongruppe durch eine Nitrogruppe zu ersetzen, ohne dass zugleich eine weitere Substitution eingetreten ist. — Auch diese Versuche werden fortgesetzt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 318.

²⁾ Die Chinolin-*m*-sulfonsäure lasse ich eben in grösserer Menge darstellen, um sie in gleichem Sinne auf ihre Reactionsfähigkeit untersuchen zu lassen.