

106. J. Roos: Ueber einige schwefelhaltige Abkömmlinge des Chinolins.

(Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCC; vorgetragen in der Sitzung vom 13. Februar vom Verfasser.)

Im Juli 1886¹⁾ veröffentlichte F. Tiemann eine Arbeit über Thiocumarin und dessen Umwandlungsproducte, in der er die Reactionsfähigkeit des Phosphorpentasulfids, unter dessen Einwirkung viele sauerstoffhaltige organische Verbindungen ihren Sauerstoff theilweise oder ganz durch Schwefel ersetzen lassen, auf Cumarin untersuchte. Als Reactionsproduct erhielt dieser Forscher das Thiocumarin, das aus Cumarin durch Austausch des in der Carbonylgruppe des letzteren vorhandenen Sauerstoffatoms gegen ein Schwefelatom entstanden ist. Das Schwefelatom des Thiocumarins konnte unschwer durch andere Atome und Atomgruppen ersetzt werden, welche Reaction zu einer Reihe interessanter Verbindungen führte.

Dieses Resultat forderte dazu auf, die Darstellung anderer Thio-lactone zu versuchen und deren Umsetzungen näher zu studiren.

Ich prüfte daher die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf mehrere sauerstoffhaltige Chinolinderivate; die Untersuchung ergab jedoch, dass sich die gebildeten Schwefelkörper in Bezug auf das in ihnen enthaltene Schwefelatom nicht analog dem Thiocumarin verhalten, sondern vielmehr als Sulfhydrate oder Mercaptane betrachtet werden müssen. Bei verschiedenen Oxychinolinen konnte ich den Sauerstoff durch Schwefel ersetzen und mit den neuen Verbindungen ähnliche Reactionen ausführen, wie sie die Mercaptane sowohl der aliphatischen als auch der aromatischen Reihe zeigen. — Von besonderem Interesse für die Untersuchung schienen mir die den Sauerstoff im Pyridinkern enthaltenden Chinolinverbindungen zu sein. Dabei hatte ich Gelegenheit die verschiedenen bis jetzt bekannten Darstellungsmethoden dieser Körper zu prüfen.

Carbostyryl.

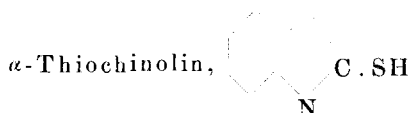
Um auf möglichst einfachem Wege eine grössere Menge Carbostyryl zu gewinnen, schien mir die von E. Erlenmeyer und J. Rosenhek²⁾ nur kurz beschriebene Methode die zweckmässigste. — Darnach erhitzt man Portionen von 5 g Chinolin mit einer nicht zu geringen Menge einer ziemlich concentrirten Chlorkalklösung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Nach ungefähr $\frac{3}{4}$ Stunden tritt eine sehr heftige Reaction ein, während welcher man die Erwärmung unterbrechen muss; der Eintritt derselben ist

¹⁾ Tiemann, diese Berichte XIX, 1661.

²⁾ Erlenmeyer und Rosenhek, diese Berichte XIX, 489.

vorher an der starken Trübung der Flüssigkeit erkenntlich. Ist sie beendet, so wird die nunmehr braun gefärbte Flüssigkeit noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbade weiter erwärmt und heiss filtrirt. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisiren sternförmig gruppirte, weisse verfilzte Nadeln aus, die, aus heissem Wasser umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 198° zeigen. Eine Analyse des bei 100° getrockneten Productes stimmte mit den für Carbostyryl berechneten Zahlen, und die Reactionen desselben mit den für Carbostyryl angegebenen überein.

	Ber. für C_9H_7NO	Gefunden
C	74.48	74.31 pCt.
H	4.83	5.12 »




Um aus dem Carbostyryl einen Schwefelkörper darzustellen, wurden Carbostyryl und Phosphorpentasulfid, im Verhältnisse von 5 : 8 g, durch Pulverisiren mit einander innig gemengt und im Kölbchen im Paraffinbade bei $135-145^{\circ}$ so lange geschmolzen, bis eine gleichmässige dunkelbraune Schmelze entstanden war. Diese wurde fein pulverisirt und am Rückflusskühler mit möglichst wenig Salzsäure — und zwar mit 2 Th. concentrirter Chlorwasserstoffsäure — stark gekocht, bis nur noch Schwefel ungelöst geblieben. Die Lösung wird über Glaswolle durch einen Heisswassertrichter filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit etwas mehr als der gleichen Menge Wasser. Schon sofort, und namentlich beim vollständigen Erkalten, fallen Krystalle in Form schöner gelber Blättchen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallen aus einem Gemenge von ungefähr gleichen Theilen Alkohol und Wasser den constanten Schmelzpunkt 174° zeigen. Die Analysen des bei 100° getrockneten Körpers ergaben in der That die für die Verbindung stimmenden Zahlen, die sich durch Ersatz des Sauerstoffs im Carbostyryl durch Schwefel gebildet hatte. Mithin ist die neue Verbindung mit Recht als α -Thiochinolin zu bezeichnen. Die Ausbeute entspricht der Menge des angewandten Carbostyryls, ist also nahezu quantitativ.

Elementaranalyse:		Versuch				
	Theorie	I.	II.	III.	IV.	V.
C_9	108 67.08	66.84	66.80	—	—	— pCt.
H_7	7 4.35	4.36	4.82	—	—	»
N	14 8.69	—	—	9.11	8.91	— »
S	32 19.88	—	—	—	—	19.64 »
	161 100.00					

Das α -Thiochinolin ist in kaltem Wasser unlöslich, schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Es zeigt sowohl basische als auch saure Eigenschaften, da es sich in Salzsäure löst und aus dieser Lösung durch Alkali gefällt wird, ebenso aber auch leicht löslich in Alkali ist und aus der alkalischen Lösung durch Säuren gefällt werden kann. Der Schwefelkörper bildet leicht Doppelsalze: auf Zusatz von Quecksilberchlorid entsteht in der salzsauren Lösung sofort ein voluminöser, dicker, gelblich weisser Niederschlag, Platinchlorid giebt ein krystallinisches Doppelsalz, sehr schön krystallisirt das Doppelsalz, welches nach dem Hinzufügen von Bleinitrat aus der salpetersauren Lösung sich abscheidet. — Einen besonders charakteristischen Geruch oder Geschmack besitzt das α -Thiochinolin nicht. Hingegen hat dasselbe die Eigenschaften eines gelben Farbstoffes aufzuweisen. Die heisse wässerige, mit wenigen Tropfen Alkohol oder Säure versetzte Lösung färbt Wolle, Seide und sogar Baumwolle direct gelb; die Farbe, welche einen Stich ins Orange zeigt, ist gegen Seife und gegen Licht vollkommen beständig.

Hr. Dr. G. Schultz hatte die Güte, eine grössere Probe ausfärben zu lassen, und bin ich ihm für diese freundliche Zuverlässigkeit zu bestem Danke verpflichtet. Er theilt mir mit, dass mit meinem Farbstoffe die Nuance des Chinolingelbs nicht erreicht werden könne und deshalb der Farbstoff seiner Ansicht nach für die Technik nicht brauchbar sei.

Sollte das α -Thiochinolin sich in Bezug auf sein Schwefelatom analog dem Thiochinolin Tiemann's verhalten, d. h., sollte ihm die

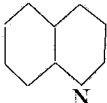
Formel  C. S zukommen, so war anzunehmen, dass Phenylhy-

drazin und Hydroxylamin auf das α -Thiochinolin einwirken müssen, und unter Schwefelwasserstoffaustritt ein Phenylhydrazidabkömmling, resp. ein Oximidoderivat des Chinolins entstehen werde.

Es wurde daher die alkoholische Lösung gleicher Moleküle von α -Thiochinolin und salzsaurem Hydroxylamin, mit der zur Bindung der Salzsäure erforderlichen Menge Sodalösung versetzt, mehrere Tage auf dem Wasserbade erhitzt. Eine Schwefelwasserstoffentwicklung trat jedoch auch nach wochenlangem Erhitzen nicht ein. Die bald beginnende Ammoniakabspaltung, welche auf eine Zersetzung des Hydroxylamins hindeutete, dauerte 12 Tage. Das Reactionsproduct, zur Trockene verdampft, ergab Krystalle, die sich als unverändertes α -Thiochinolin erwiesen. Mithin hatte Hydroxylamin auf α -Thiochinolin nicht reagirt.

In ähnlicher Weise wurde die alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von α -Thiochinolin und Phenylhydrazin auf dem Wasserbade

erhitzt. In der That trat nach kurzer Zeit eine ziemlich heftige Schwefelwasserstoffentwicklung ein, welche mehrere Tage anhielt. Nach Beendigung derselben wurde die alkoholische Lösung verdunstet. Zu meinem Erstaunen erhielt ich jedoch neben Phenylhydrazin den bei weitem grössten Theil der angewandten Substanz als unverändertes α -Thiochinolin zurück; und es war mir auf keine Weise möglich, das erwartete Reactionsproduct zu fassen. Ebenso erhielt ich bei einem Versuche, Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung im Einschliessrohre bei 100° auf α -Thiochinolin einwirken zu lassen, kein anderes Resultat, vielmehr stets anstatt eines Reactionsproductes unveränderte Substanz. — Mithin war zu vermuthen, dem α -Thiochinolin

käme die Formel  C.SH zu, und es wäre mithin als Mercaptan anzusehen. In diesem Falle war anzunehmen, dass es die allgemeinen Reactionen der Mercaptane ergeben werde.



Bekanntlich reagiren oxydirende Mittel auf Mercaptane zunächst in der Art, dass aus zwei Molekülen Mercaptan zwei Atome Wasserstoff austreten und ein Disulfid entsteht. Da schwach oxydirende Mittel, wie z. B. Eisenchlorid in eisessigsaurer, rothes Blutlaugensalz in alkalischer und Jod in alkoholischer Lösung aus dem α -Thiochinolin keine aschenfreie Producte entstehen liessen, so wurde als Oxydationsmittel Wasserstoffsperoxyd angewandt, bei dem die Beimengung irgend welcher anorganischer Substanz völlig ausgeschlossen war. Liess ich dieses auf die wässrig-alkoholische Lösung von α -Thiochinolin einwirken, so erhielt ich einen weissen krystallinischen Körper. Löst man denselben in wenig heissem Alkohol und versetzt das alkoholische Filtrat mit Wasser bis zum beginnenden Opalisiren, so krystallisiren hellglänzende weisse Blättchen aus, die den Schmelzpunkt 137° zeigten. Die Unlöslichkeit dieses Körpers in Alkali berechtigte schon zu dem Schlusse, dass ein Disulfid aus dem in Alkali leicht löslichen α -Thiochinolin entstanden war, was auch durch die Analyse bestätigt wurde. Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
	I.	II.	I.	II.	III.
C ₁₈	216	67.50	67.15	—	—
H ₁₂	12	3.75	4.19	—	—
N ₂	28	8.75	—	9.16	—
S ₂	64	20.00	—	—	19.81
	320	100.00.			

Beim Versuche, das α -Thiochinolin durch Kaliumpermanganat weiter zu oxydiren, entstand nach dem Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Aether und Verdunsten desselben ein weisser Rückstand, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 137° und alle Eigenschaften des Disulfids zeigte.

Das Disulfid ist in Alkali vollständig unlöslich, ebenso in Ammoniak und Wasser. In Säuren ist es sehr leicht löslich und kann aus denselben durch Alkali gefällt werden. In Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform ist es leicht löslich.

Jodwasserstoffsäures Aethyl- α -Thiochinolin,
 $C_9H_6N.S.C_2H_5.JH.$

Um die directe Einwirkung von Jodäthyl auf das α -Thiochinolin zu prüfen, wurden gleiche Moleküle α -Thiochinolin und Jodäthyl in alkoholisch-ätherischer Lösung im Einschliessrohre einige Stunden auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde nach dem Abdunsten des Aethers und Alkohols unter der Luftpumpe zur Krystallisation gebracht. Die sehr leicht löslichen und schwer zu reinigenden Krystalle werden am besten in sehr wenig Alkohol gelöst, filtrirt, und dem Filtrate Aether in etwas grösserer Menge, als Alkohol angewandt wurde, zugesetzt. Die beim Erkalten sofort entstandenen hellgelben Krystalle werden vorsichtig und schnell abgesaugt und mit einer Lösung von einem Theile Alkohol und drei Theilen Aether ausgewaschen. Die neue Verbindung schmilzt bei 154° , und eine Jodbestimmung bewies, dass sich Jodäthyl an das α -Thiochinolin addirt hatte:

Ber. für $C_9H_6NS.C_2H_5.JH$	Gefunden
J 40.06	39.51 pCt.

Das jodwasserstoffsäure Salz ist in sämtlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und daher auch ziemlich schwer rein zu erhalten. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entwickelt sich ein starker Mercaptangeruch, der darauf hinweist, dass die Aethylgruppe an Schwefel gebunden ist. Dass in der That hier das jodwasserstoffsäure Salz des Aethers vorliegt, wird weiter unten von dem analog zusammengesetzten Derivate des Methylcarbostyrils näher bewiesen werden.

Aether des α -Thiochinolins, $C_9H_6N.S.C_2H_5.$

Auch der Aether des α -Thiochinolins musste sich voraussichtlich bilden lassen, wenn das letztere als Mercaptan aufzufassen ist. Es wurden daher gleiche Moleküle α -Thiochinolin und metallisches Natrium in Alkohol gelöst, zur alkoholischen Lösung wurde etwas mehr als 1 Molekül Jodäthyl hinzugegeben und das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Schon nach kurzer Zeit war die alkalische Reaction verschwunden, und die Aetherbildung konnte mithin als beendet betrachtet werden.

Die Reactionsmasse wird, nach Abdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade, mit verdünnter Alkalilauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde verdunstet, und das zurückbleibende Oel mehrere Tage unter der Luftpumpe über Schwefelsäure stehen gelassen. Jedoch weder in vacuo noch in starker Kältemischung konnte das Oel krystallisirt erhalten werden; da es sich aber auch nicht unzersetzt destilliren lässt, so hielt ich die Bildung eines Doppelsalzes für die geeignetste Methode, mir näheren Aufschluss über die Verbindung zu verschaffen. — Das Platindoppelsalz bildet schöne mikroskopische Octaëder; es wird sehr leicht, schon durch Wasser, zersetzt und daher nach dem Absaugen nur mit concentrirter Salzsäure, der man zweckmässig etwas Alkohol zugesetzt hat, ausgewaschen. Die über Schwefelsäure und Kalk getrocknete Verbindung enthält noch ein Molekül Krystallwasser, das erst bei 110° entweicht.

	Berechnet	Gefunden
für $2[C_9H_6N \cdot S \cdot C_2H_5 \cdot HCl]PtCl_4 + H_2O$		
H_2O	2.23	2.53 pCt.

Ausserdem ergab die wasserfreie Substanz, die unter Zersetzung bei ungef. 190° schmilzt, bei einer Platinbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Pt	25.09	25.28 pCt.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass der Verbindung die oben beschriebene Constitution zukommt.

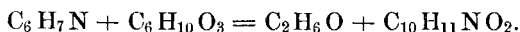
γ -Methylcarbostyryl (α -Oxylepidin).

Um den von L. Knorr¹⁾ beschriebenen Körper, den er als Endproduct der Condensation von Acetessigäther und Anilin gewann und früher als Oxychinaldin angesprochen hatte, nach eingehenderer Untersuchung aber als γ -Methylcarbostyryl erkannte, in grösserer Menge zu erhalten, befolgte ich im Wesentlichen die von genanntem Forscher angegebene Methode, fand es jedoch zweckmässig, in einigen Punkten von dessen Angaben abzuweichen.

In starkwandigen Verschlussflaschen erhitzte ich äquivalente Mengen Anilin und Acetessigäther im Paraffinbade auf 120 bis 135° , allerhöchstens 140° . Man erhitzt am besten 3 bis 4 Stunden unter genauer Beobachtung der Temperatur, da beim Uebersteigen der angegebenen als Reactionsproduct zum grössten Theile symmetrischer Diphenylharnstoff resultirt, was in einem solchen Falle schon an der starken Kohlensäureentwicklung beim Oeffnen der Gefässe zu erkennen ist. Bleibt man innerhalb der angegebenen Temperatur-

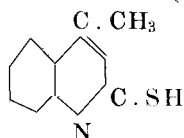
¹⁾ Knorr, diese Berichte XVI, 2593, XVII, 540; Ann. Chem. Pharm. 236.

grenzen, so verläuft, wie Knorr angegeben, wenn auch nicht die ganze, so doch ein Theil der Reaction im Sinne der Gleichung:



Das nach dem Verdunsten des gebildeten Alkohols auf dem Wasserbade zum Erstarren gebrachte Reactionsproduct wurde mit nicht zu viel Benzol-Ligroin so lange geschüttelt, bis die Krystalle rein weiss erschienen; nach einmaligem Umkrystallisiren erhält man das von Knorr beschriebene Anilid der Acetessigsäure, welches bei 85° schmilzt. — Dieses Acetylacetanilid wurde mit concentrirter Schwefelsäure ungefähr eine Stunde stehen gelassen und dann etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, abgekühlt und unter ständiger Kühlung mit der ungefähr gleichen Menge Wasser versetzt. Man füge nun so lange Natronlauge hinzu, als noch ein weisser, flockiger Niederschlag entsteht; eine grosse Temperaturerhöhung muss jedoch ausgeschlossen sein. Der Niederschlag wurde sofort nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Das weiss aussehende Product vom Schmelzpunkt 222° zeigt die von Knorr angegebenen Eigenschaften des γ -Methylcarbostyrils. — Liess ich das Acetylacetanilid mehrere Wochen in concentrirter Schwefelsäure stehen, so erhielt ich schwefelsaures γ -Methylcarbostyryl in schönen, centimeterlangen, farblosen Nadeln, die an der Luft sehr leicht verwittern und bei dem Auflösen in heissem Wasser in γ -Methylcarbostyryl und Schwefelsäure zerfallen.

γ -Methyl- α -Thiochinolin (α -Thiolepidin),



Um den Sauerstoff des γ -Methyl- α -Oxychinolins gegen Schwefel auszutauschen, wurden ungefähr gleiche Gewichtstheile γ -Methylcarbostyryl und Phosphorpentasulfid — ein kleiner Ueberschuss von letzterem ist zu empfehlen — durch feines Pulverisiren innig mit einander gemengt, im Paraffinbade auf 140 — 150° bis zum Entstehen einer gleichmässigen Schmelze erhitzt. Diese wird zerrieben, und am Rückflusskühler so lange mit Salzsäure (9 Th. conc., 1 Th. verd.) gekocht, bis nur noch überschüssiger Schwefel ungelöst zurückbleibt. Die Lösung wird durch Glaswolle heiss filtrirt. Das Filtrat wird mit viel Wasser versetzt, woraufhin sofort ein starker, hellgelber flockiger Niederschlag entsteht, dessen Menge ungefähr der des angewandten γ -Methylcarbostyrils gleicht. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt die Substanz in schönen, hellgelben Nadeln, deren Analysen jedoch niemals für den erwarteten Schwefelkörper stimmende

Zahlen ergaben; es tritt mithin beim Sublimiren eine Zersetzung ein. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, erhält man einen braunen Körper in kleinen Nadeln, die bei 253° schmelzen und bei der Analyse Zahlen ergaben, welche genau auf den Körper stimmen, in welchem der Sauerstoff des γ -Methylcarbostyrils gegen Schwefel ausgetauscht worden ist und der mithin als γ -Methyl- α -Thiochinolin angesprochen werden kann.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{10}H_9NS$		Gefunden			
			I.	II.	III.	
C_{10}	120	68.57	68.74	—	—	pCt.
H_9	9	5.14	5.25	—	—	»
N	14	8.00	—	8.36	—	»
S	32	18.29	—	—	18.12	»
	175	100.00				

Das γ -Methyl- α -Thiochinolin ist sowohl in kaltem, als auch in heissem Wasser vollständig unlöslich, ebenso in Ammoniak; in kaltem Alkohol schwer, in heissem absolutem Alkohol, in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und heissem Eisessig ziemlich leicht löslich; umkrystallisiren lässt es sich am besten aus absolutem Alkohol oder Eisessig. Es zeigt basische und saure Eigenschaften, indem es sowohl aus seiner Lösung in Salzsäure durch Alkali, als auch aus seiner Lösung in Alkali durch Salzsäure gefällt wird. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt es in hellgelben Nadeln. Die Doppelsalze mit Quecksilber und Platinchlorid sind krystallisirte, sehr schwer lösliche Verbindungen; das Doppelsalz mit Zinkchlorid lässt sich aus Salzsäure leicht umkrystallisiren. Einen besonders charakteristischen Geruch besitzt das α -Thiolepidin nicht, hingegen veranlasste mich der ganz auffallend bittere Geschmack desselben, der sich namentlich beim Sublimiren durch seine reizende Wirkung auf die Schleimhäute bemerkbar machte, mir Auskunft über die etwaigen physiologischen Wirkungen des Körpers zu verschaffen. Herr Prof. Dr. L. Brieger hatte die grosse Freundlichkeit, die darauf bezügliche Untersuchung auszuführen; es ist mir eine angenehme Pflicht, demselben auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank dafür auszusprechen. Die Untersuchung ergab, dass die Substanz einen äusseren Reiz auf die Schleimhäute ausübt, im Uebrigen aber den Organismus unverändert passirt.

In ganz analoger Weise wie das α -Thiochinolin wurde das α -Thiolepidin mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin behandelt, um zu prüfen, ob sich der vorhandene Schwefel durch andere Atomgruppen ersetzen lasse, indess auch hier ohne Erfolg.

Disulfid aus α -Thiolepidin, $C_{20}H_{16}N_2S_2$.

Da nun anzunehmen war, dass α -Thiolepidin den Schwefel ebenfalls in Form einer Sulhydratgruppe enthalte, so war auch bei ihm die Bildung eines Disulfids zu erwarten. Wiederum führte von den verschiedenen Oxydationsmitteln Wasserstoffsperoxyd am schnellsten zum Ziele. Wird die noch heisse alkoholische Lösung des γ -Methyl- α -Thiochinolins so lange mit Wasserstoffsperoxyd versetzt, als noch ein weisser Niederschlag entsteht, dieser nach dem Absaugen aus sehr wenig Benzol umkrystallisirt, so erhält man eine bei 167° schmelzende Verbindung in Form weisser Blättchen. Die neue Substanz unterscheidet sich von der ursprünglichen — abgesehen von dem fast 90° niedriger liegenden Schmelzpunkte — schon durch ihre Unlöslichkeit in Alkali.

Die Analyse ergab die für das Disulfid berechneten Zahlen:
Elementaranalyse:

Ber. für $C_{20}H_{16}N_2S_2$		Gefunden
C	68.97	69.46 pCt.
H	4.59	4.55 »

In Alkohol, Aether und Benzol ist das Disulfid leicht löslich und wird am besten aus Benzol umkrystallisirt. Dadurch, dass man infolge der Unlöslichkeit des ursprünglichen Schwefelkörpers in Wasser die Oxydation nur in alkoholischer Lösung vornehmen kann, ist die Ausbeute an Disulfid wesentlich beeinträchtigt.

Jodwasserstoffsäures Aethyl- α -Thiolepidin,
 $C_{10}H_8N.S.C_2H_5.JH$.

Werden gleiche Moleküle α -Thiolepidin und Jodäthyl in alkoholischer Lösung im Einschliessrohre mehrere Stunden auf 100° erhitzt, so scheiden sich schon beim Erkalten im Rohre lange braune Krystalle ab. Weitere Mengen derselben Verbindung werden aus der alkoholischen Lösung durch Verdunsten erhalten. Die Krystalle, deren braune Farbe von etwas freiem Jod herrührt, werden aus heissem Wasser, welchem man einige Tropfen Alkohol zugefügt, umkrystallisirt; man erhält oft centimeterlange, hellgelbe Nadeln, die bei 214° schmelzen, sich jedoch schon einige Grade früher bräunen.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{12}H_{14}NSJ$		Gefunden
C_{12}	144 43.50	44.30 pCt.
H_{14}	14 4.23	4.83 »
N	14 4.23	4.45 »
S	32 9.67	— »
J	127 38.37	38.50 »
	<hr/>	
	331 100.00	

Die Verbindung ist mithin ein Additionsproduct von Jodäthyl und dem Schwefelkörper, das sich bei genauerer Untersuchung als jodwasserstoffsäures Salz des Aethyläthers des α -Thiolepidins erwies. Dass die Aethylgruppe mit dem Schwefel verbunden ist, beweist der sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entwickelnde Mercaptan-geruch. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht Jodkalium, welches durch Wasserzusatz und Ausschütteln mit Aether leicht von dem ausserdem entstandenen öligen Producte getrennt werden kann. Letzteres, ein schwach aromatisch riechendes Oel, erwies sich als identisch mit dem auf andere Weise gewonnenen Aethyläther des α -Thiolepidins. Das jodwasserstoffsäure Salz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aether des γ -Methyl- α -thiochinolins (Aethyl- α -thiolepidin),
 $C_{10}H_8N \cdot S \cdot C_2H_5$

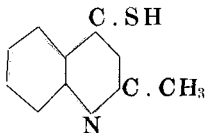
Der Aether dieses Schwefelkörpers wurde genau nach derselben Methode dargestellt wie der oben beschriebene Aether des α -Thiochinolins. Das resultirende Oel konnte auch hier nicht krystallinisch erhalten und nicht unzersetzt destillirt werden. Daher wurde aus dem mit Wasserdampf übergetriebenen Oele ein Platindoppelsalz gebildet, um Gewissheit über die Zusammensetzung dieses Aethers zu erhalten. Das Oel wurde mit verdünnter Salzsäure gekocht, filtrirt und zum heissen Filtrate Platinchloridlösung gegeben. Nach kurzer Zeit krystallisirt beim Erkalten das Platindoppelsalz in sehr schönen, röthlichen Prismen aus. Das lufttrockene Salz enthält $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser, welches beim Erhitzen auf 110^0 entweicht.

	Berechnet		Gefunden
für $2(C_{12}H_{13}N \cdot S \cdot HCl)PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$			
H_2O	1.09		1.20 pCt.

Das wasserfreie Salz ergab:

	Theorie		Gefunden	
			I.	II.
Pt	24.17		23.61	23.55 pCt.

α -Methyl- γ -thiochinolin (γ -Thiochinaldin),



Während ich mit der Untersuchung des soeben beschriebenen Schwefelkörpers des γ -Methylcarbostyrils beschäftigt war, veröffentlichten M. Conrad und L. Limpach ¹⁾ ihre Synthesen von Chinolin-

¹⁾ Conrad und Limpach, diese Berichte XX, 944.

derivaten vermittelt Acetessigester, bei welchen sie in der That ein γ -Oxychinaldin erhielten. Es war daher von besonderem Interesse zu sehen, ob sich auch in dieser Verbindung der Sauerstoff durch Schwefel ersetzen lasse und ein dem α -Thiolepidin isomere Verbindung, ein γ -Thiochinaldin, gewonnen werden könne.

Um den Schwefelkörper zu erhalten, wurde das krystallwasserfreie γ -Oxychinaldin, das ich nach dem von Conrad und Limpach angegebenen Verfahren darstellte, mit Phosphorpentasulfid im Verhältnisse von 5 : 8 g durch Pulverisiren innig mit einander gemengt und im Kölbchen im Paraffinbade auf ungefähr 150° erhitzt, bis eine gleichmässige Schmelze entstanden war. Diese wurde mit verdünntem Alkohol ausgekocht und aus der klaren Lösung durch Zusatz von Wasser eine schmierige Masse abgeschieden und abfiltrirt. Das Filtrat, auf dem Wasserbade stark eingeengt, hinterliess eine braunrothe, harzige Masse. Diese wurde in ziemlich verdünnter Natronlauge aufgenommen, und die alkalische Flüssigkeit so lange mit Aether geschüttelt, bis sie ganz klar schien. Aus der filtrirten alkalischen Flüssigkeit wird durch langes Einleiten von Kohlensäure ein krystallinischer Niederschlag in Form von gelben Blättchen gefällt, welcher abgesaugt und aus Wasser umkrystallisirt wird. Man erhält eine Verbindung in Form von schönen, anfänglich gelben, an der Luft sich bald rothfärbenden Prismen. Dieselbe erwies sich als γ -Thiochinaldin, d. h. als γ -Oxychinaldin, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt worden ist. Die lufttrockenen Krystalle enthalten 1 Molekül Krystallwasser, das erst bei 110° entweicht.

Ber. für $C_{10}H_9NS + H_2O$	Gefunden
H_2O 9.33	9.31 pCt.

Das krystallwasserfreie Thiochinaldin schmilzt bei 187° . Die Analyse des bei 110° getrockneten Productes ergab auf die Formel $C_{10}H_9NS$ stimmende Werthe:

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C_{10}	120	68.57	68.51	—	»
H_9	9	5.14	5.41	—	»
N	14	8.00	—	—	»
S	32	18.29	—	18.00	»
	175	100.00			

Das γ -Thiochinaldin ist ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer löslich in kaltem Wasser. In Bezug auf sein Krystallwasser verhält es sich entgegengesetzt dem sauerstoffhaltigen Oxychinaldin. Während letzteres an der Luft sein Krystallwasser abgiebt, geht der krystall-

wasserfreie Schwefelkörper schon nach kurzer Zeit in den 1 Molekül Krystallwasser enthaltenden über. Aus dem mit Kali entstehenden Salze, das aus concentrirter Lösung in glimmerähnlichen Blättchen krystallisirt, wird das γ -Thio- α -methylchinolin schon durch Kohlensäure gefällt, was als Reinigungsmethode für letzteres benutzt werden kann.

Dass auch diese Schwefelverbindung des Chinolins als Mercaptan anzusehen ist, beweist die Bildung des Aethers.

Aether des γ -Thiochinaldins, $C_{10}H_8N \cdot S \cdot C_2H_5$.

Von besonderem Interesse ist der Aether des γ -Thiochinaldins, weil er allein von den drei beschriebenen Aethern krystallisirt erhalten werden kann. Die Darstellung geschieht ganz analog der beim α -Thiochinolin angegebenen. Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel erstarrt bald zu gut ausgebildeten, weissen Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 56° zeigen. Zur Reinigung wurden dieselben in wenig heissem Alkohol gelöst, das alkoholische Filtrat versetzt man mit Wasser bis zur beginnenden Trübung. Nach kurzer Zeit krystallisirt beim Erkalten die Substanz in seidenglänzenden Prismen aus. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Productes lässt keinen Zweifel darüber, dass dasselbe aus dem Aethyläther des γ -Thiochinaldins, wenn auch noch nicht in völlig reinem Zustande, besteht.

Ber. für $C_{12}H_{13}NS$	Gefunden
C 70.93	70.18 pCt.
H 6.40	6.60 »

Der Körper ist in Wasser vollständig unlöslich, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich und geht, wie die oben beschriebenen Aether, leicht eine Platindoppelverbindung ein, welche krystallisirt erhalten werden kann.