

170. A. Edinger: Über *Bz*-Chinolin-mercaptane.

[Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium (philosophische Fakultät) zu Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 6. März 1908).

Von Chinolinmercaptanen sind bisher lediglich im Pyridinkern substituierte Derivate bekannt, welche von I. Roos¹⁾ dargestellt wurden, indem er Phosphorpentasulfid auf *Py*-Oxychinoline einwirken ließ. Auf diese Weise wurden α -Thiochinolin aus Carbostyryl, γ -Methyl- α -thiochinolin aus α -Oxylepidin und α -Methyl- γ -thiochinolin aus γ -Oxychinaldin erhalten. Im Benzolkern substituierte Chinolinmercaptane waren bisher deshalb nicht erhältlich, weil die entsprechenden Oxychinoline mit Phosphorpentasulfid nicht in Reaktion traten. Es ist nun im allgemeinen der Weg eingeschlagen worden, daß aus den entsprechenden *Bz*-Sulfosäuren des Chinolins zunächst die Säurechloride mit Phosphorpentachlorid dargestellt wurden. Werden diese Säurechloride in konzentrierter Salzsäure gelöst und mit der entsprechenden Menge Zinnchlorür und Salzsäure reduziert, so gehen sie in schwer lösliche Zinndoppelsalze des salzsauren Chinolinmercaptans über. Besagte Zinndoppelsalze werden nun mit einer etwa 5-prozentigen Natronlösung in der Hitze zerlegt, wobei der größte Teil in Lösung geht. Vom Ungelösten wird abfiltriert und das klare Filtrat mit Benzoylchlorid geschüttelt. Am besten erhält man nun aus der Benzoylverbindung das Mercaptan durch folgende Behandlung: Man verseift mit gleichen Teilen verdünnter und konzentrierter Salzsäure, wobei sich in kurzer Zeit ein Teil der Benzoesäure im Kühler abscheidet, während sich in der Lösung das salzsaure Chinolinmercaptan vorfindet. Man läßt diese Lösung nunmehr erkalten, saugt von der noch ausgeschiedenen Benzoesäure ab und neutralisiert mit Alkali oder noch besser, man macht schwach alkalisch und leitet dann Kohlenensäure ein. Es scheiden sich dann die freien Mercaptane mit Ausnahme der *para*-Verbindung, die ein Öl repräsentiert, in schönen, roten Nadeln ab.

Darstellung von Chinolin-*o*-sulfochlorid²⁾.

Gleiche Gewichtsmengen Phosphorpentachlorid und bei 110° getrocknetes chinolin-*o*-sulfo-saures Natrium oder auch die Sulfonsäure selbst werden mit einander innig verrieben und das Gemisch in einem dickwandigen, mit Glasstopfen versehenen Fraktionierkolben im Ölbad

¹⁾ Diese Berichte **21**, 619 [1888].

²⁾ Freiburger Diss. von Claus und Küttner, 1886.

auf 136—140° erhitzt. Bei 110° beginnt die Reaktion, bei der das Gemisch sich in eine breiartige Masse verwandelt und das gebildete Phosphoroxychlorid überdestilliert. Die Reaktion ist zu Ende, wenn kein oder doch nur noch wenig Phosphoroxychlorid überdestilliert. Erhitzt man zu lange oder zu hoch, so färbt sich die Masse dunkel und wird die Ausbeute dadurch eine viel geringere. Nach dem Erkalten wird der Rückstand in kleinen Portionen im Mörser mit viel Wasser zu einem Brei zerrieben, wobei die vorhandenen Phosphorverbindungen in Lösung gehen. Hierauf wird der ungelöste Teil scharf abgesaugt und gut ausgewaschen. Will man das Sulfochlorid selbst rein erhalten, so versetzt man den Filtrerrückstand im Scheidetrichter mit Wasser und schüttelt mit Äther aus, bis so ziemlich alles gelöst ist. Das reine Produkt wird auf dem Tonteller getrocknet und zeigt den Schmp. 122°.

Zur weiteren Verarbeitung auf das Zinnsalz ist das Ausäthern jedoch nicht notwendig, und kann man direkt das gut ausgewaschene Rohprodukt verwenden.

Reduktion des Chinolin-o-sulfochlorids.

Für die Reduktion des Sulfochlorids zum Mercaptan sind auf ein Molekül des Säurechlorids drei Moleküle Zinnchlorür erforderlich.

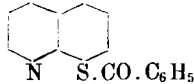
2.5 g Chinolin-o-sulfochlorid wurden in der Kälte in einer Mischung von 8 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und diese filtrierte, klare Lösung tropfenweise in eine solche von 8 g Zinnchlorür, in 20 ccm konzentrierter Salzsäure eingetragen. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei, und nach kurzer Zeit scheidet sich ein gelber, krystallisierender Niederschlag ab. Nach dem völligen Erkalten wird abfiltriert und mit kalter Salzsäure (halb verdünnte, halb konzentrierte) nachgewaschen.

Unter dem Mikroskop stellt der Körper durchsichtige, gelbe, derbe Prismen dar. In Alkali ist das Doppelsalz löslich und läßt sich aus halb konzentrierter Salzsäure umkrystallisieren, worauf es den Zersetzungspunkt 270° zeigt. Zur Entfernung der anhaftenden Salzsäure trocknet man die Substanz über Kali. Beim Erhitzen im Trockenschrank auf 110° verliert der Körper Wasser und verwittert dabei zu einem undurchsichtigen, gelben Pulver. An einer näheren Charakterisierung dieses Doppelsalzes wird augenblicklich gearbeitet.

Umsetzung des Reduktionsprodukts mit Benzoylchlorid.

Die Voraussetzung, daß man es in dem oben beschriebenen, gelben Reduktionsprodukt mit einer Mercaptanverbindung zu tun habe, führte auf den Gedanken, eine Kondensation desselben mit Benzoylchlorid zu versuchen, welche in der Tat auch zum Ziel führte.

Das Zinndoppelsalz wird in einer Reibschale mit Wasser zu einem Brei zerrieben, mit verdünnter Natronlauge zersetzt und mit viel heißem Wasser in Lösung gebracht. Nun wird abfiltriert und erkalten gelassen. Die klare, gelb gefärbte Lösung wird mit Benzoylchlorid so lange geschüttelt, bis die Gelbfärbung der Flüssigkeit vollständig verschwunden ist. Es scheidet sich hierbei ein körniger, weißer Niederschlag ab, der, aus Alkohol umkrystallisiert, derbe, rötliche Prismen liefert, die bei 110° schmelzen. Zur weiteren Verarbeitung auf Mercaptan ist aber der direkt ausgefallene Körper, wenn er gut ausgewaschen ist, ohne weiteres verwendbar. Die Analysen stimmen auf einen Körper von der Formel:



$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NSO}$. Ber. N 5.28, S 12.10.
Gef. » 5.33, » 12.08.

Umsetzung des Reduktionsproduktes mit Benzylchlorid.

Das Reduktionsprodukt wurde, wie oben angegeben, in der entsprechenden Menge Natronlauge gelöst und mit Benzylchlorid so lange geschüttelt, bis jede Gelbfärbung der Flüssigkeit verschwunden war. Es scheidet sich hierbei ein weißer, körniger Niederschlag ab, der abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Auf diese Weise erhält man feine, zu Büscheln gruppierte, weiße Stäbchen, die bei 112° schmelzen.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NS}$. Ber. N 5.57, S 12.75.
Gef. » 5.61, » 12.72.

Spaltung des Benzoylproduktes.

Die beiden zuletzt beschriebenen Körper stellen also zweifellos Derivate des *o*-Chinoyl-mercaptans dar. Es mußte also daher durch Spaltung des Benzoylproduktes gelingen, das freie Mercaptan zu erhalten.

2 g Benzoylprodukt werden in 12 ccm konzentrierter und 8 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und die nach kurzem Erwärmen klare Lösung ungefähr eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach kurzem Kochen scheidet sich im Kühler Benzoesäure krystallinisch ab, ebenso beim Erkalten aus der hellgelb gefärbten Lösung des salzsauren Mercaptans. Das klare Filtrat wird nun mit Alkali oder Soda unter Eiskühlung vorsichtig neutralisiert. Ist der Neutralisationspunkt fast erreicht, so färbt sich die Flüssigkeit rot und tritt der charakteristische Mercaptan-Geruch auf, worauf schließlich die Abscheidung des Mercaptans in dunkelroten Nadeln erfolgt. Man filtriert nun rasch ab, wäscht mit wenig eiskaltem Wasser nach und trocknet das Produkt auf einem Tonteller im Vakuumexsiccator (ohne Kalilauge, Chlorcalcium oder Schwefelsäure).

Aus dem Filtrat erhält man durch Zusatz von Alkali und Oxydation mit Ferricyankalium das Disulfid in weißgelben Flocken.

Man filtriert ab und krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig um, wobei man gelbliche Prismen (Zwillingsformen) erhält, die bei 206° schmelzen.

$C_{18}H_{12}N_2S_2$. Ber. S 20.00. Gef. S 20.07.

Das Mercaptan kann aus Alkohol oder Aceton unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert werden. Am schönsten erhält man es jedoch, wenn man das Rohprodukt in überschüssigem Alkali löst, vom Unge- lösten (Disulfid) abfiltriert und in die gelbe, klare Lösung Kohlen- säure einleitet. Auf diese Weise erhält man das Mercaptan in pracht- vollen, glänzenden, roten Nadeln, die den Schmp. 58—59° zeigen. Es ist diese letztere Methode von Anfang an der anderen vorzuziehen, d. h. man macht die salzsaure Lösung gleich alkalisch, filtriert und leitet Kohlensäure ein. Es krystallisiert das so erhaltene Mercaptan mit 2 Mol. Wasser.

$C_9H_7NS + 2 H_2O$. Ber. S 16.27. C 54.82. H 5.61.

Gef. » 16.33, 16.59, » 54.73, 54.67, » 5.59.

Ein eigentümliches Verhalten zeigt das Mercaptan, sobald es in einen Exsiccator über Kali oder Schwefelsäure gebracht wird. Nach kurzer Zeit schmelzen die Krystalle zu einer violetten Flüssigkeit zu- sammen, die aber beim Stehen an der Luft wieder zu den roten Kry- stallen vom Schmp. 58—59° erstarrt. Offenbar erleidet das Mercaptan über Schwefelsäure einen Verlust an Wasser. Um den Beweis dafür zu erbringen, habe ich einen Versuch mit einer abgewogenen Menge des Mercaptans angestellt.

0.1845 g Mercaptan zeigten einen Gewichtsverlust von 0.0329 g nach 12-stündigem Stehen im nicht evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure. Dies entspricht genau einem Wasserverlust von 2 Mol.

Ber. 18 mg Verlust an H_2O . Gef. 17.2 mg.

Bei längerem Stehen an der Luft geht das Mercaptan allmählich in Disulfid über. Es ist löslich in Äther, Alkohol, Ligroin, Chloro- form, Benzol und Eisessig, etwas schwerer in Wasser.

Darstellung von *o*-Rhodauchinolin.

Man löst *o*-Chinolyl-mercaptan in ganz reinem (acetonfreiem) Me- thylalkohol, filtriert und setzt Natriummethylat so lange zu, bis die rote Farbe der alkoholischen Mercaptanlösung in Gelb übergegangen ist. Hat sich etwas Natriummercaptid ausgeschieden, so gibt man noch etwas mehr Methylalkohol zu und filtriert nochmals. Jodcyan in berechneter Menge (1 Mol.) wird ebenfalls in reinem Methylalkohol gelöst und die Jodcyanlösung dann langsam der anderen zugesetzt. Sofort trübt sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Jodnatrium und etwas Disulfid. Man filtriert nun ab, gießt das Filtrat in nicht

zu viel kaltes Wasser und läßt einige Zeit stehen (1—2 Stdn.). Nach dieser Zeit hat sich ein weißer, flockiger Niederschlag abgeschieden, den man nun rasch absaugt. In Alkohol gelöst und daraus mit Wasser gefällt, erhält man filzige, weiße Nadeln, die bei 89° schmelzen.

$C_{10}H_6N_2S$. Ber. N 15.05. Gef. N 14.83.

Verwendet man an Stelle von reinem Methylalkohol gewöhnlichen Alkohol, so erhält man immer eine geringe Beimengung von Jodoform von dem das Rhodanchinolin kaum befreit werden kann. Dasselbe tritt bei der Verwendung von Äthylalkohol ein.

Versucht man die Kondensation in wäßriger Lösung, so erhält man zum größten Teil Chinolin-*o*-disulfid, Schmp. 206°.

Anlagerung von Anilin an *o*-Rhodanchinolin.

Werden berechnete Mengen von *o*-Rhodanchinolin mit Anilin auf dem Uhrglas zusammen erwärmt, so tritt Lösung ein. Beim Abkühlen und gleichzeitigem Reiben mit einem Glasstab erstarrt das Reaktionsprodukt. In Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt, erhält man feine, gelbbraune Krystalle vom Schmp. 142°.

$C_{16}H_{13}N_3S$. Ber. N 15.05. Gef. N 15.14.

Kondensation von *o*-Chinolyl-*o*-mercaptan mit Äthylbromid.

1 Mol. *o*-Chinolyl-mercaptan wird mittels der berechneten Menge Natriumäthylat in alkoholischer Lösung in das Natriumsalz übergeführt und unter Zusatz der berechneten Menge Äthylbromid (ein Überschuß schadet hier nichts) etwa 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Die Farbe der Lösung geht hierbei aus gelb bis rot in weiß über. Nun wird der größte Teil des Alkohols und überschüssigen Äthylbromids abdestilliert, der warmen, alkoholischen Lösung etwas Wasser zugesetzt und verdunsten gelassen. Auf diese Weise erhält man den Äthyläther in schönen, langen, farblosen Nadeln, die bei 51° schmelzen.

$C_{11}H_{11}NS$. Ber. N 7.51. Gef. N 7.34.

Kondensation von *o*-Chinolyl-mercaptan mit *o*-Brom-*o*-toluchinolin.

Berechnete Mengen von *o*-Chinolyl-mercaptannatrium und Bromtoluchinolin werden in Alkohol gelöst und zusammengegeben. Nach kurzer Zeit fällt das entstandene Reaktionsprodukt gleichzeitig mit Kochsalz aus. Man krystallisiert aus Alkohol um, wobei man Nadeln vom Schmp. 187° erhält.

$C_{19}H_{18}N_2S$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.38.

Das eigenartige Verhalten des *o*-Chinolyl-mercaptans im Exsiccator über wasserentziehenden Mitteln, wodurch der Körper nicht nur seine Färbung verliert, sondern zugleich in flüssigen Aggregatzustand über-

geht, hat mich veranlaßt, zunächst auch das *ana*-Brom-*o*-chinolyl-mercaptan herzustellen und auf sein Verhalten zu prüfen.

ana-Brom-*o*-chinolylmercaptan.

Ausgangsmaterial war das nach der Dissertation von Garbs dargestellte *ana*-Amino-chinolin, aus welchem nach dem Verfahren von Sandmeyer zunächst *ana*-Brom-chinolin dargestellt wurde. (Diss. von Vis).

3 g *ana*-Amidochinolin werden in 90 ccm Wasser unter Zusatz von 3 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst; hierzu wird dann unter starker Kühlung eine Lösung von 1.5 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser eingetropft. Bald scheidet sich die Diazoverbindung in dunkelroten Nadelchen ab. Nach etwa $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen wird dieser Brei allmählich zu einer heißen Kupferbromlösung zugesetzt, welche durch Kochen von 8 g Kupfersulfat und 16.5 g Bromkalium erhalten wird. Nachdem alles zugesetzt ist, wird weiter erhitzt, bis keine Stickstoffentwicklung mehr eintritt und dann alkalisch gemacht. Bei der Destillation mit Wasserdampf geht ein schnell erstarrendes Öl über, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 52° zeigt. Ausbeute etwa 60 %.

Zur Sulfonierung¹⁾ werden 10 g reines *ana*-Bromchinolin mit dem 5-fachen Gewicht 40 % Anhydrid enthaltender Schwefelsäure 5–6 Stunden im Ölbad auf 130 – 140° erwärmt. Nach dem Erkalten gießt man die Flüssigkeit in die ungefähr 10-fache Menge Eiswasser, wobei die *ana*-Bromchinolin-*o*-sulfosäure krystallinisch ausfällt.

Die Darstellung des Natriumsalzes der obigen Sulfosäure geschieht durch direkte Neutralisation der freien Säure mit Natronlauge und nachheriges Eindampfen auf dem Wasserbad.

ana-Bromchinolin-*o*-sulfochlorid.

10 g bei 130 – 140° getrocknetes Natriumsalz werden mit 7.5 g Phosphor-pentachlorid in einer Reibschale innig verrieben und das Gemisch in einem Fraktionierkolben im Ölbad erhitzt, bis ein Zusammenechmelzen eintritt (125 – 130°) und kein Phosphoroxychlorid mehr überdestilliert.

Geht man mit dem Erhitzen zu hoch, so wird leicht Brom durch Chlor ersetzt. Die nach dem Erkalten feste Masse wird dann in einer Reibschale zerkleinert und das braun gefärbte Pulver im Soxhletapparat mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt ein fast weißes Produkt vom Schmp. 124° zurück.

Reduktion des Sulfochlorids.

Eine Lösung von 3 g Sulfochlorid in 15 ccm konzentrierter und 7 ccm verdünnter Salzsäure wird langsam in eine Lösung von 7.5 g Zinnchlorür in 18 ccm konzentrierter Salzsäure eintropfen gelassen. Nach kurzer Zeit

¹⁾ Freiburger Diss. von Würtz, 1888.

scheidet sich unter Erwärmen ein krystallinisches Zinndoppelsalz ab. Es kann dieses Produkt aus konzentrierter Salzsäure umkrystallisiert werden.

Die Darstellung des Benzoylproduktes erfolgt ganz analog dem einfachen, vorher beschriebenen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man den Körper in schwach gelblichen Krystallen, die bei 115° schmelzen.

$C_{16}H_{10}ONSBr$. Ber. C 55.83, H 3.43, Br 23.26, S 9.30.

Gef. » 56.03, » 3.14, » 23.21, » 9.67.

Spaltung des Brombenzoylkörpers mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure.

1 g Brombenzoylprodukt wird in 15 ccm konzentrierter und 6 ccm verdünnter Salzsäure (bezw. 15 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure und 12 ccm Wasser) gelöst und hierauf unter Rückfluß eine Stunde lang erhitzt, wobei sich Benzoesäure im Kühler abscheidet. Beim Erkalten scheidet sich aus der klaren, gelben Lösung ein gelber Niederschlag aus, welcher zum Teil aus Benzoesäure und zum Teil aus dem salzsauren Salz des Mercaptans besteht. Durch Ausziehen mit halbkonzentrierter Salzsäure geht der größte Teil des Niederschlags in Lösung. Die saure Lösung wird nun alkalisch gemacht und das freie Mercaptan durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt. Das Mercaptan, aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert, bildet gelbliche Nadeln, die bei 69° schmelzen. In Wasser ist es fast unlöslich. Dieses Mercaptan enthält nun kein Krystallwasser mehr und ist kaum mehr gefärbt; Lösungen dagegen in wasserhaltigem Alkohol oder Aceton sind ebenfalls rötlich. Es scheint also, daß die rote Farbe durch Anwesenheit von Wasser bedingt ist.

C_9H_6NSBr . Ber. S 13.64. Gef. S 13.33.

Das Disulfid wird, wie oben erwähnt, erhalten und bildet weiße Nadeln vom Schmp. 193°.

Weitere Arbeiten über *p*- und *ana-Bz*-Chinolyl-mercaptan, sowie über durch Halogen, Hydroxyl und Alkyl substituierte Verbindungen sind im Gange und werden demnächst veröffentlicht werden.

Freiburg i./Breisgau, den 4. März 1908.

171. O. Makowka: Zur Kenntnis des Osmiums.

(Eingegangen am 7. März 1908.)

Im Verlauf meiner Arbeiten über Metallacetylenverbindungen¹⁾ hatte ich Veranlassung, auch die Einwirkung von Acetylen auf Osmiumverbindungen zu prüfen.

Die bisher vorliegende Beobachtung von Philipps²⁾, daß in Osmiumlösungen das Metall durch Einleiten von Acetylen sofort gefällt

¹⁾ Diese Berichte **37**, 2694 [1904]. — Dissertation Halle 1905. — Ztschr. für analyt. Chem. **46**, 145 [1907] u. a.

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. **6**, 229 [1893].