

Chinolin-Sulfochlorid-8 als Ausgangsbasis von Chinolyl-Sulfonamiden

VON GERHARD BUCHMANN und EDITH SCHALINATUS

Inhaltsübersicht

Die Reaktionsfähigkeit von Chinolin-sulfochlorid-8 wird überprüft. Wegen leicht eintretender Hydrolyse zur Sulfonsäure werden sämtliche Umsetzungen hiermit in wasserfreien Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Das reaktive Verhalten wird an einer der WURTZschen Synthese analogen Reaktion bei der Darstellung von Chinolin-8-sulfochloramid-natrium und von Sulfonamiden studiert.

Umsetzungen des Sulfochlorides mit aliphatischen und aromatischen Mono- und Diaminen, sowie mit tetrahydrierten Chinolinen ergeben neuartige Sulfonamide.

1.1 Einleitung

Vom Chinolin sind ohne Zusammenhang mit therapeutischen Fragestellungen Chinolin-8-sulfonamid¹⁾, Chinolin-7-sulfonamid²⁾ und Derivate des Chinolins-5- bzw. des -6-sulfonamids³⁾ erhalten worden. Später wurden das 6-Sulfamido-chinolin und -chinaldin von TSCHELINZEW und SAKOTIN⁴⁾ das 6-Sulfamido-2-oxy-4-methyl-chinolin von MONTI und PALMIERI⁵⁾ und das 5-Amino-8-sulfamidochinolin von URIST und JENKINS⁶⁾ dargestellt.

Im Rahmen von Reaktivitätsstudien mit Chinolinsulfochlorid-8 werden neuartige Chinolyl- und Dichinolyl-sulfonamide beschrieben. Letztere sind in doppelter Hinsicht von Interesse. Als alkaloidähnliche Verbindungen und als Sulfonamide geben sie zu pharmakologischen Untersuchungen Anlaß.

1.2 Darstellung von Chinolin-sulfochlorid-8

Das Chinolin-sulfochlorid-8 wird aus Chinolin-sulfonsäure-8 dargestellt. Diese wird nach PROFFT und BUCHMANN⁷⁾ durch dreistündiges

¹⁾ S. HOOGEWERFF u. W. A. VAN DORP, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **8**, 184 (1889)

²⁾ A. CLAUS, J. prakt. Chem. (2) **37**, 263 (1888).

³⁾ A. CLAUS u. W. SCHEISSER, J. prakt. Chem. (2) **40**, 453 (1889); A. CLAUS, O. WÜRTZ, J. prakt. Chem. (2) **40**, 459 (1889).

⁴⁾ G. V. TSCHELINZEW u. V. N. ZAKOTIN, Chem. Abstr. **36**, 477 (1942).

⁵⁾ L. MONTI u. S. PALMIERI, Chem. Abstr. **37**, 128 (1943).

⁶⁾ H. URIST u. G. L. JENKINS, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2943 (1941).

⁷⁾ E. PROFFT u. G. BUCHMANN, Chem. Technik **8**, 32 (1956).

Erhitzen des neutralen Chinolin-sulfates mit 40proz. Oleum auf 160 bis 170° in 84proz. Ausbeute erhalten.

Nach EDINGER⁸⁾ wird die Chinolin-sulfonsäure-8 mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid bei 136–140° im Ölbad erhitzt.

Zur Entfernung der Phosphorverbindungen wird nach unseren Feststellungen der erhaltene Rückstand in kleinen Anteilen mit viel Wasser versetzt und abgesaugt. Die Darstellung der reinen Substanz erfolgt durch Extraktion des Rohproduktes mit Äther.

Die nach EDINGER erzielte Ausbeute wird hierbei um 15% erhöht.

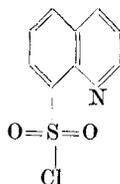
Chinolin-sulfochlorid-8 bildet farblose Kristallnadeln, die in Alkohol, Äther und Chloroform leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt nach Angaben von EDINGER⁸⁾ bei 122°, von CLAUS und KÜTTNER⁹⁾ bei 124° und von BADGER und BUTTERY¹⁰⁾ bei 128,5–129°. Der im Rahmen dieser Arbeit konstatierte Schmelzpunkt von 129° (A) stimmt mit der letzten Angabe überein.

1.3 Betrachtungen zur Reaktivität von Chinolin-sulfochlorid-8

Chinolin-sulfochlorid-8 ist eine äußerst reaktionsfähige Verbindung.

In wäßriger Lösung wird es in der Kälte langsam, in der Hitze sehr schnell zur Sulfonsäure hydrolysiert. Das trockene Produkt, in einem geschlossenen Gefäß aufbewahrt, spaltet bereits nach fünf Tagen Salzsäuregas ab.

Der Grund der erhöhten Reaktionsfähigkeit des Chinolin-sulfochlorids-8 im Vergleich zu den aromatischen Sulfochloriden, z. B. zum Benzol-sulfochlorid, das in Gegenwart von Wasser auch in der Hitze ziemlich beständig ist, ist in der Struktur des Chinolin-ringsystems zu suchen.



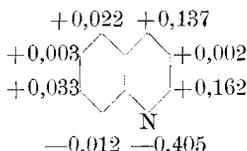
Durch Einfügung des Stickstoffatoms in den Kohlenstoffring mit konjugiertem π -Elektronensystem wird die Symmetrie der intramolekularen Ladungsverteilung gestört. Wegen der höheren Kernladung des Stickstoffatoms gegenüber den Kohlenstoffatomen ist seine Anziehungs-

⁸⁾ A. EDINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 937 (1908).

⁹⁾ AD. CLAUS u. P. KÜTTNER, Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 926 (1886);

¹⁰⁾ G. M. BADGER u. R. G. BUTTERY, Ref.: C 3538 (1957), J. chem. Soc. (London) **1956**, 3236.

kraft für π -Elektronen größer als bei den Kohlenstoffatomen. Fast alle Kohlenstoffatome, am meisten aber diejenigen in 2- und in 4-Stellung enthalten eine verminderte π -Elektronendichte, wie es den folgenden Formelbild zur Ladungsverteilung des π -Elektronensystems im Chinolinmolekül entnommen werden kann.



Das C₈-Atom ist das Kohlenstoffatom größter Elektronendichte; dort ist das Wasserstoffatom durch die elektrophile Sulfogruppe substituiert worden.

Durch Wechselwirkung mit den π -Elektronen gibt dieser Substituent zu einer Elektronenverschiebung aus dem Doppelbindungssystem heraus Anlaß, welches durch die Elektronenkonzentration am C₈-Atom des Chinolinringes begünstigt wird. Ein Halogenatom als Substituent der Sulfogruppe wird also, da wegen der Ladungsverteilung im Chinolinring und wegen des Elektronensoges vom Schwefelatom aus auf das Bindungssystem die Ausbildung seiner abgeschlossenen Elektronenschale begünstigt wird, leicht als Chlorion abgespalten.

Diese theoretisch begründete Reaktionsfähigkeit wird durch die Versuchsergebnisse bestätigt.

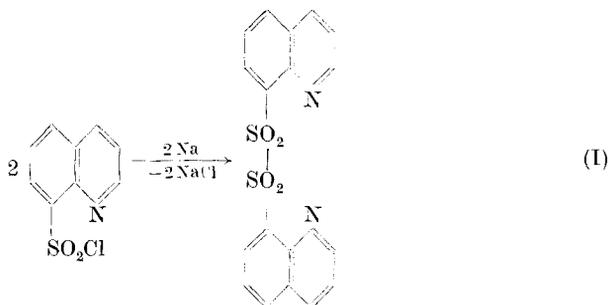
Umsetzungen des Chinolin-sulfochlorids-8 mit aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Aminoverbindungen zu Sulfonamiden verlaufen mit Erfolg.

Wird die Reaktion in wasserhaltigen Lösungsmitteln durchgeführt, so liegt je nach Basizität der Aminokomponente bis zu 10% der Chinolin-sulfonsäure neben dem gewünschten Umsetzungsprodukt vor. Die Hydrolyse des Sulfochlorids zur Sulfonsäure geht in Gegenwart von basischen Aminoverbindungen der eigentlichen Reaktion voraus. Bei der Umsetzung mit stark basischen Aminen, z. B. mit Diäthylamin, wird wegen höherer Geschwindigkeit der hauptsächlichen Reaktion eine Hydrolyse des Sulfochlorids mit beobachtet.

Die Umsetzung des Chinolin-sulfochlorids-8 mit Natrium, analog der WURTSchen Synthese, gibt Aufschluß über die leichte Abspaltbarkeit des Chloratoms.

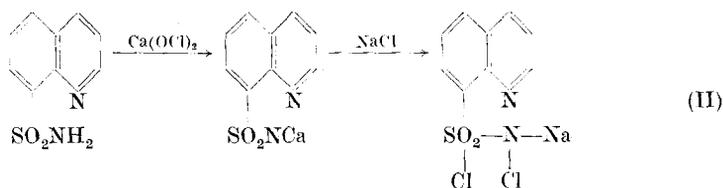
Das Disulfon entsteht unter intensivem Rühren unmittelbar nach Hinzufügen des in Xylol gelösten Sulfochlorid-derivates zur Xylollösung,

in der sich das feinverteilte Natrium befindet; diese Umsetzung verläuft fast quantitativ.



Das Umsetzungsprodukt gleicht in seinem Löslichkeitsverhalten dem als Nebenprodukt vorliegenden Natriumchlorid; es kann von diesem durch Umkristallisation nicht getrennt werden.

Analog der Darstellung des Natriumsalzes von p-Toluol-sulfochloramid¹¹⁾ gelingt die Umsetzung zum Chinolin-8-sulfo-chloramid-natrium.



1.4 Chinolyl-sulfonamide aus Chinolin-sulfochlorid-8

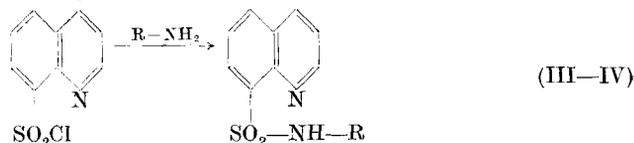
Die Umsetzungen der aliphatischen Amine mit dem Chinolinsulfochlorid, dessen Reaktivität bei sämtlichen Reaktionen konstant ist, verlaufen mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit und in guter Ausbeute; aromatische Amine und hydrierte Chinoline reagieren langsamer als die aliphatischen Basen.

Die Darstellung der Sulfonamide erfolgt allgemein durch Kondensation des Sulfonsäurechlorid-derivates mit einem Amin in Gegenwart von Alkali-carbonaten oder Alkali-hydroxyden. Die im Rahmen dieser Arbeit erwähnten Umsetzungen mit Chinolin-sulfochlorid-8 werden wegen hydrolytischer Abspaltung des Halogenatoms in absolutem, neutralem Medium durchgeführt; Temperaturen höher als 20° müssen vermieden werden. Der bei der Reaktion entstehende Chlorwasserstoff wird durch die im Überschuß vorhandene Aminkomponente gebunden.

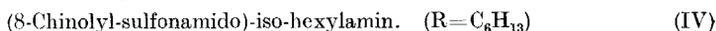
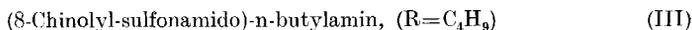
¹¹⁾ DRP 320658, Frdl. 14. Teil; Ullm. XII, 435.

1.41 Mono-chinolyl-sulfonamide

Chinolin-sulfochlorid-8 wird mit aliphatischen Aminen, z. B. mit n-Butylamin und Iso-hexylamin, in absolutem Methanol umgesetzt.

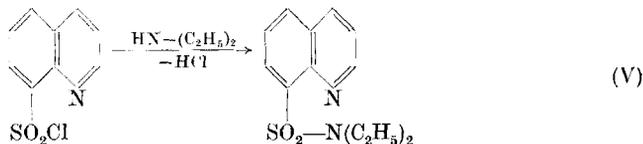


Nach der Reaktionsgleichung entstehen:



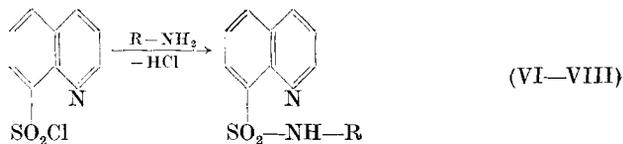
Die Umsetzungsprodukte fallen zunächst als Öle an, aus welchen sich langsam Kristalle bilden. Die Butylverbindung (III) neigt wenig zur Kristallisation. Mit zunehmender Länge der n-Alkylkette kann eine Abnahme der Kristallisationsfähigkeit des Sulfonamides festgestellt werden.

Die Reaktionsfähigkeit der sekundären aliphatischen Amine liegt wegen ihrer stärkeren Basizität höher als diejenige der entsprechenden primären Amine. Dies bestätigt die Umsetzung des Sulfochlorides mit Diäthylamin in Äthanol. Die Reaktion verläuft so schnell, daß die Hydrolyse zur Sulfonsäure nicht mehr erfolgen kann;

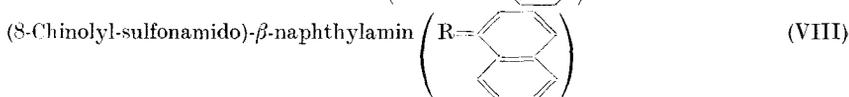
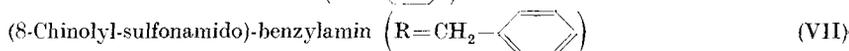


bei dieser Umsetzung entsteht das (8-Chinolyl-sulfonamido)-diäthylamin.

Chinolin-sulfochlorid-8 wird in absolutem Äthanol bei Zimmer-temperatur mit primären aromatischen Aminen, mit Anilin, Benzylamin und mit β -Naphthylamin, gemäß folgender Reaktionsgleichung umgesetzt:



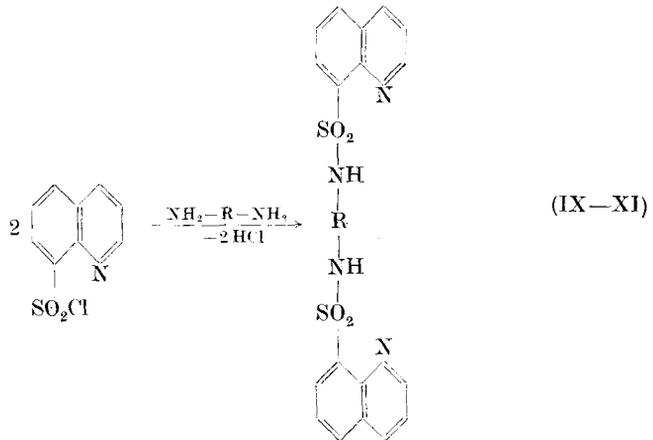
Es werden gut kristallisierende Substanzen erhalten.



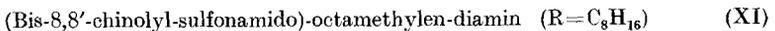
1.42 Dichinolyl-sulfonamide

Bei den folgenden Umsetzungen wird versucht, zwei Chinolinring-systeme über Sulfonamidbrücken zu verknüpfen. Dies gelingt durch die Reaktion des Chinolin-sulfochlorides mit tetrahydrierten Chinolinbasen, in dem der Heteroring mit dem Benzolring des Chinolin-sulfochlorides direkt über die Sulfonamidgruppe verbunden wird. Andererseits wird der Abstand zwischen den beiden Ringsystemen durch Einfügen eines Benzolringes oder einer Alkylenkette vergrößert; hierbei erfolgt die Verknüpfung über zwei Sulfonamidgruppen.

Die Umsetzungen des Chinolin-sulfochlorides-8 mit primären aliphatischen Diaminen, mit Äthylen-, Hexamethylen- und Octamethylen-diamin, ergeben die entsprechenden Disubstitutionsprodukte:



Nach dieser Reaktionsgleichung werden folgende Dichinolylsulfonamide dargestellt:



Die Schmelzpunkte der Dichinolyl-sulfonamide dieser Reihe nehmen mit zunehmender Länge der Alkylenkette ab, ihre Löslichkeit in Äthanol nimmt zu. Ferner wird eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Kettenlänge des Diamins beobachtet. Die Kristallisationsfähigkeit des Umsetzungsproduktes nimmt mit zunehmender Länge der Alkylenkette ab.

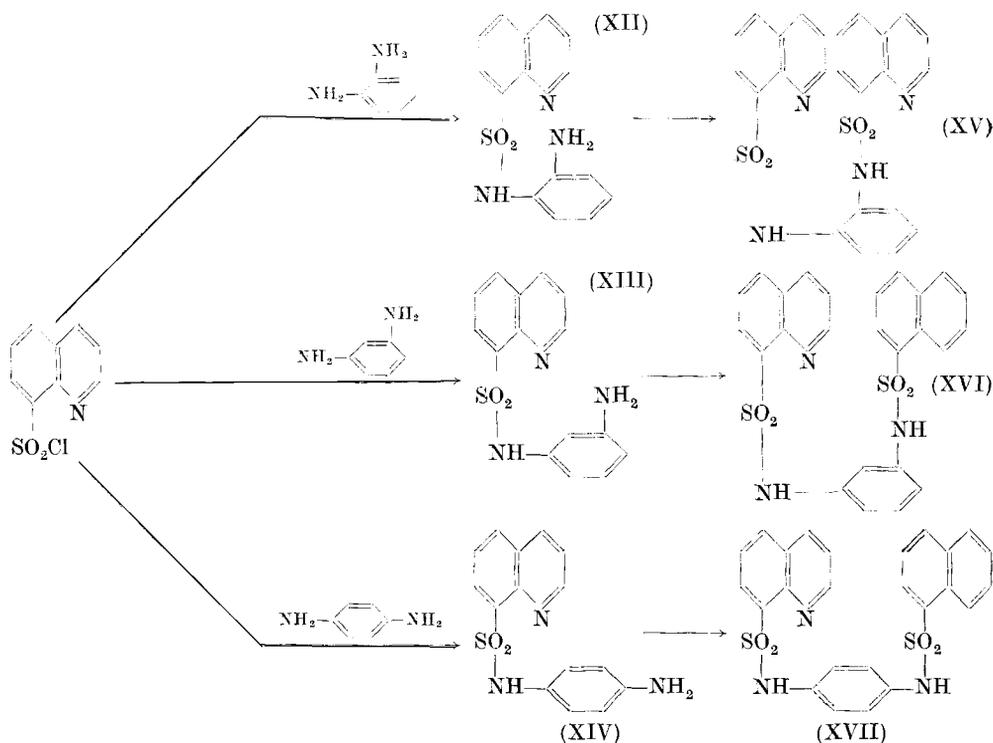
Das Octamethylen-diamin-derivat (XI) bildet in wäßriger Methanol-lösung milchige Emulsionen, aus denen es nur in geringer Ausbeute gewonnen werden kann. Dies veranschaulicht Tab. 1.

Chinolin-sulfochlorid-8 wird mit *o*-, *m*- und *p*-Phenylendiamin umgesetzt. Zunächst reagiert das Sulfochlorid nur mit einer Amino-gruppe des Diamins zum Mono-chinoly-sulfonamid. In zweiter Reaktions-

Tabelle 1

	R=C ₂ H ₄	R=C ₆ H ₁₂	R=C ₈ H ₁₆
Reaktionszeit h	2	6	14
Ausbeute % d. Th.	65,8	54,9	12,0

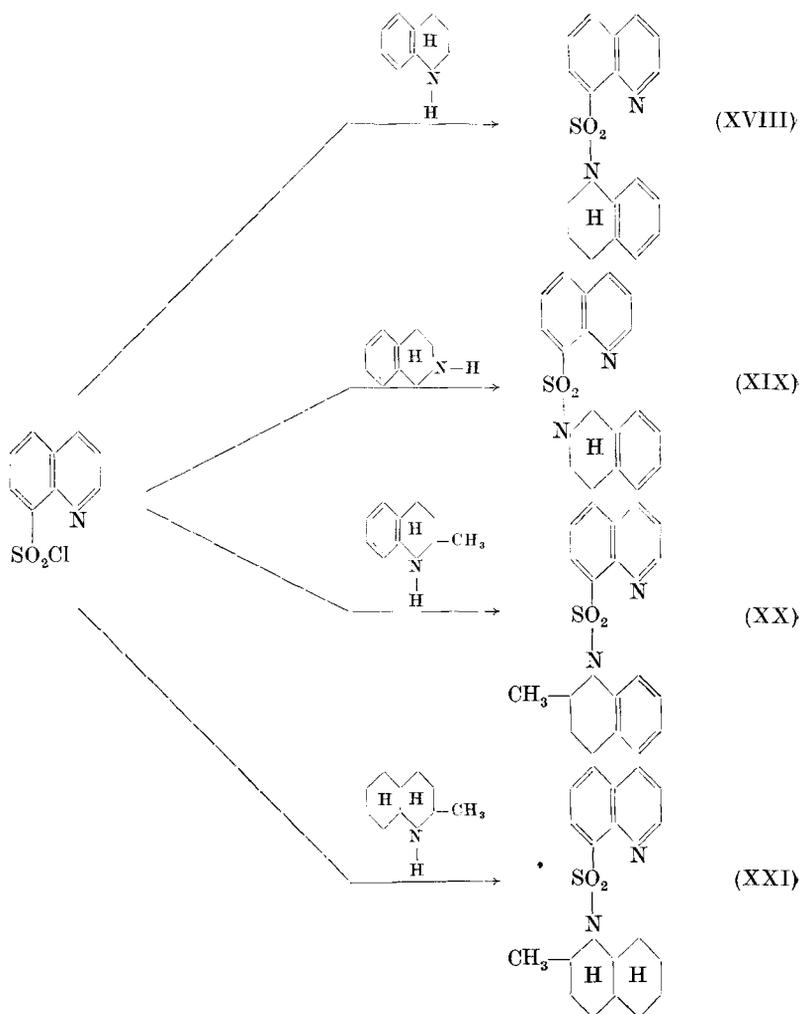
stufe setzt sich die noch vorhandene Aminogruppe mit einem weiteren Molekül Sulfochlorid zum Di-chinoly-sulfon-amid um. In diesen Fällen entstehen hochschmelzende Verbindungen, die nur in Dimethylformamid löslich sind. Das Disubstitutionsprodukt kristallisiert aus der Reaktionslösung aus; aus dem Filtrat wird das monosubstituierte Zwischenprodukt isoliert. Bei verschiedenen Molverhältnissen der eingesetzten Ausgangsstoffe liegen stets beide Verbindungen nebeneinander vor; bei Umsetzungen mit aliphatischen Diaminen hoher Basizität wird nur das disubstituierte Reaktionsprodukt erhalten.



Folgende Sulfonamide werden dargestellt:

- | | |
|--|--------|
| (8-Chinolyl-sulfonamido)-o-phenylendiamin | (XII) |
| (8-Chinolyl-sulfonamido)-m-phenylendiamin | (XIII) |
| (8-Chinolyl-sulfonamido)-p-phenylendiamin | (XIV) |
| (Bis-8,8'-chinolyl-sulfonamido)-o-phenylendiamin | (XV) |
| (Bis-8,8'-chinolyl-sulfonamido)-m-phenylendiamin | (XVI) |
| (Bis-8,8'-chinolyl-sulfonamido)-p-phenylendiamin | (XVII) |

Es werden primäre und sekundäre heterocyclische Amine in die Untersuchungen einbezogen. Hydrierte Chinoline, wie 1.2.3.4-Tetrahydroisochinolin, 1.2.3.4-Tetrahydro-chinaldin, 1.2.3.4-Tetrahydrochinolin und



Decahydro-chinaldin gleichen in ihrer Struktur den sekundären aliphatischen Aminen. Wegen ihrer niedrigen Basizität verhalten sich diese Chinoline bei den Umsetzungen weniger aktiv als die aliphatischen Aminoverbindungen.

Die oben genannten hydrierten Chinolinbasen werden mit Chinolin-sulfochlorid-8 in Äthanol, Benzol und Pyridin zumeist bei der Temperatur von 20–30° umgesetzt.

Die Ausbeuten sind gering; sie werden unter Rückflußbedingungen nicht verbessert.

Folgende Dichinolyl-sulfonamide werden dargestellt:

(8'-Chinolyl-sulfonamido)-1.2.3.4-tetrahydrochinolin (XVIII)

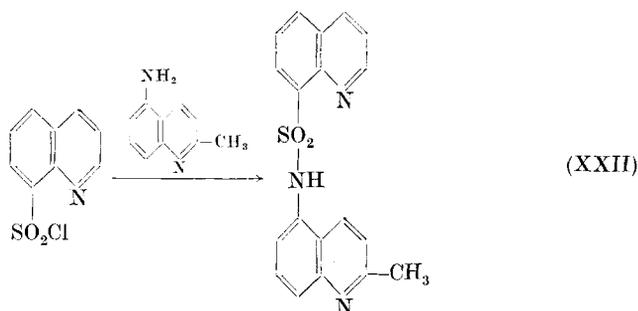
(8'-Chinolyl-sulfonamido)-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (XIX)

(8'-Chinolyl-sulfonamido)-1.2.3.4-tetrahydrochinaldin (XX)

(8'-Chinolyl-sulfonamido)-decahydro-chinaldin (XXI)

Die Umsetzung von Chinolin-sulfochlorid-8 mit 5-Aminochinaldin wird in methanolischer Lösung bei Zimmertemperatur durchgeführt. Es liegt eine starke Base vor, deren Basizität etwa der eines aliphatischenamins entspricht. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Umsetzung ist deshalb dementsprechend ziemlich hoch. Es entsteht:

(8'-Chinolyl-sulfonamido)-5-amino-chinaldin (XXII)



1.5 Eigenschaften der Chinolyl-sulfonamide

Die dargestellten Sulfonamide sind einheitliche Substanzen, die durch gute Kristallisationsfähigkeit gekennzeichnet sind; sie sind sämtlich wasserunlöslich, jedoch in den üblichen Lösungsmitteln löslich.

Eine Ausnahme bilden die (Bis-8,8'-chinolyl-sulfon-amido)-phenylen-diamine, die nur durch Dimethylformamid gelöst werden können.

Die Sulfonamide sind dann in wäßriger Natronlauge löslich, wenn noch ein Wasserstoffatom der Sulfonamidgruppe unsubstituiert ist.

2. Experimenteller Teil

2.1 (8-ChinolyI-sulfonamido)-n-butylamin

1,14 g (0,005 Mol) Chinolin-sulfochlorid-8 und 0,73 g (0,01 Mol) n-Butylamin, je in 30 ml Methanol gelöst, werden zusammengegeben. Die Reaktion wird zwei Stunden lang bei Zimmertemperatur durchgeführt. Nach der Abdestillation des Lösungsmittels bleibt ein öliges Produkt zurück, das nach Zugabe von zwei ml Äthanol nach etwa einer Stunde zu einer Kristallmasse erstarrt. Das braune Rohprodukt (1,1 g, 81% d. Th.) wird mit Wasser nachgewaschen. Ausbeute: 0,7 g (53% d. Th.), farblose Kristalle (wäßrig. Methanol); Fp. 65°.

$C_{13}H_{16}N_2O_2S$ (264,3) ber.: N 10,60%; gef.: 10,39%.

Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

2.2 (8-ChinolyI-sulfonamido)-iso-hexylamin

Dargestellt nach 2,1 aus 1,14 g (0,005 Mol) Chinolin-sulfochlorid-8 und 1,01 g (0,01 Mol) Isohexylamin. Ausbeute: 1,08 g (74,2% d. Th.); farblose Nadeln (wäßrig. Methanol); Fp. 75°.

$C_{15}H_{20}N_2O_2S$ (292,4) ber.: N 9,57%; gef.: 9,64%.

Löslichkeit wie 2.1.

2.3 (8-ChinolyI-sulfonamido)-diäthylamin

1,14 g (0,005 Mol) Chinolin-sulfochlorid-8 werden in 30 ml Äthanol gelöst und mit der alkoholischen Lösung von 0,73 g (0,01 Mol) Diäthylamin in 30 ml Methanol versetzt; man läßt eine Stunde lang bei Zimmertemperatur stehen. Nach Hinzufügen von Wasser flockt ein farbloses, kristallines Produkt aus. Ausbeute: 1,2 g (92,8% d. Th.). Farblose Kristallschuppen (wäßrig. Methanol); Fp. 85°.

$C_{13}H_{16}N_2O_2S$ (264,3) ber.: N 10,60%; gef.: 10,33%.

Löslichkeit wie 2.1.

2.4 (8-ChinolyI-sulfonamido)-benzylamin

Dargestellt nach 2.1 aus 1,14 g (0,005 Mol) Chinolin-sulfochlorid-8 und 1,07 g (0,01 Mol) Benzylamin. Löslichkeit wie 2.1 (s. Tab. 2).

Tabelle 2

	(8-ChinolyI-sulfonamido)-		
	-benzylamin	-anilin	- β -naphthylamin
Summenformel	$C_{16}H_{14}N_2O_2S$	$C_{13}H_{14}N_2O_2S$	$C_{19}H_{14}N_2O_2S$
Mol.-Gew.	298,4	284,3	334,4
Fp.	119—120°	158°	169°
Ausbeute g	1,3	1,3	1,0
Ausbeute % d. Th.	84,0	94,2	62,5
N ber.:	9,39	9,85	8,38
N gef.:	9,61	10,13	8,35

2.5 (8-ChinolyI-sulfonamido)-anilin

Nach 2.1 dargestellt aus 1,14 g (0,005 Mol) Chinolin-sulfochlorid-8 und 0,93 g (0,01 Mol) Anilin. Löslichkeit wie 2.1 (s. Tab. 2).

2.6 (8-ChinolyI-sulfonamido)- β -naphthylamin

Dargestellt nach 2.1 aus 1,14 g (0,005 Mol) Chinolin-sulfochlorid-8 und 1,43 g (0,01 Mol) β -Naphthylamin. Farblose Prismen. Löslichkeit wie 2.1 (s. Tab. 2).

2.7 (Bis-8,8'-chinolyI-sulfonamido)-äthylendiamin

1,14 g (0,005 Mol) Chinolin-sulfochlorid-8 und 0,6 g (0,01 Mol) Äthylendiamin werden je in 30 ml Äthanol gelöst und vermischt. Nach anfangs einsetzender Trübung der Reaktionslösung scheiden sich innerhalb von zwei Stunden Kristalle ab. Ausbeute: 0,7 g (65,8% d. Th.), farblose Kristalle (Äthanol); Fp. 249°.

$C_{20}H_{18}N_4O_4S_2$ (442,5) ber.: N 12,59; gef.: 12,72.

2.8 (Bis-8,8'-chinolyI-sulfonamido)-hexamethylendiamin

Dargestellt nach 2.7 aus 1,14 g (0,005 Mol) Chinolin-sulfochlorid-8 und 1,16 g (0,01 Mol) Hexamethylendiamin. Ein Teil des Reaktionsproduktes bleibt in der Mutterlauge gelöst und wird durch Ausfällen mit Wasser gewonnen.

Ausbeute: 0,7 g (54,9% d. Th.), farblose Kristalle (Äthanol); Fp. 174°.

$C_{24}H_{26}N_4O_4S_2$ (498,6) ber.: C 57,81; H 5,26; N 11,24;
gef.: C 57,73; H 5,31; N 11,17.

2.9 (Bis-8,8'-chinolyI-sulfonamido)-octamethylendiamin

2,28 g (0,01 Mol) Chinolin-sulfochlorid-8 und 2,88 g (0,02 Mol) Octamethylendiamin werden je in 50 ml abs. Äthanol gelöst, beide Lösungen vermischt und 14 Stunden stehen gelassen. Der Alkohol wird abdestilliert, der Rückstand in wenig Methanol aufgenommen und das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt. Die erhaltene Emulsion läßt man vier Tage lang stehen. Es setzen sich farblose Kristalle ab, jedoch bleibt der größte Anteil in Lösung. Ausbeute: 0,3 g (12,0% d. Th.). Farblose Kristalle (wäßrig. Methanol); Fp. 129°

$C_{26}H_{30}N_4O_4S$ (526,7) ber.: N 10,64; gef.: 10,62.

2.10 (Bis-8,8'-chinolyI-sulfonamido)-o-phenylendiamin

1,14 g (0,005 Mol) Chinolin-sulfochlorid-8 und 0,54 g (0,005 Mol) o-Phenylendiamin werden in 60 ml Äthanol gelöst. Nach vierstündiger Reaktionszeit bei Zimmertemperatur fällt ein braunes Produkt aus. Ausbeute: 0,6 g (51,2% d. Th.). Graue Kristalle (wäßrig. Dimethylformamid); Fp. 286°.

$C_{24}H_{18}N_4O_4S_2$ (490,5) ber.: N 11,42; gef.: 11,36.

Löslich in Dimethylformamid, unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln und in Wasser

Das Filtrat wird nach 2.11 weiter verarbeitet.

Analoge Produkte werden mit m- und p-Phenylendiamin erhalten (s. Tab. 3).

2.11 (8-Chinoly-sulfonamido)-o-phenylendiamin

Das Lösungsmittel vom Filtrat nach 2.10 wird langsam abgedampft und der Rückstand mit Wasser versetzt. Ausbeute: 0,5 g (34,2% d. Th.); farblose Kristalle (Äthanol); Fp. 205°.

$C_{15}H_{13}N_3O_2S$ (299,3) ber.: N 14,04; gef.: 13,91.

Löslich in den üblichen Lösungsmitteln; unlöslich in Wasser.

Aus dem Filtrat der Umsetzungen mit m- bzw. p-Phenylendiamin werden analoge Verbindungen gewonnen (s. Tab. 4).

Tabelle 3

	(Bis-8,8'-chinoly-sulfonamido)-phenylendiamin	
	m-Verbindung	p-Verbindung
Summenformel	$C_{24}H_{18}N_4O_4S_2$	$C_{24}H_{18}N_4O_4S_2$
Mol.-Gew.	490,5	490,5
Fp.	294°	(Z) 370°
Ausbeute g	0,45	0,46
Ausbeute % d. Th.	37,0	37,5
C ber.		58,77
gef.		59,01
H ber.		3,69
gef.		3,61
N ber.	11,42	
gef.	11,20	

Tabelle 4

	(8-Chinoly-sulfonamido)-phenylendiamin	
	m-Verbindung	p-Verbindung
Summenformel	$C_{15}H_{13}N_3O_2S$	$C_{15}H_{13}N_3O_2S$
Mol.-Gew.	299,3	299,3
Fp.	180°	197°
Ausbeute g	0,52	0,85
Ausbeute % d. Th.	34,8	56,3
C ber.	60,18	
gef.	60,56	
H ber.	4,38	
gef.	4,47	
N ber.		14,04
gef.		14,02

2.12 (8-ChinolyI-sulfonamido)-1.2.3.4-tetrahydrochinolin

1,14 g (0,005 Mol) Chinolin-sulfochlorid-8 und 1,33 g (0,01 Mol) 1.2.3.4-Tetrahydrochinolin werden je in 30 ml absolutem Äther gelöst und diese Lösungen zusammengegeben. Nach der Reaktionszeit von 16 Stunden wird der Äther abdestilliert und der ölige Rückstand in wenig Äthanol aufgenommen. Innerhalb von zwei Stunden kristallisiert das Reaktionsprodukt aus.

Ausbeute: 0,8 g (50,1% d. Th.).

Farblose Prismen (Äthanol); Fp. 174°.

$C_{18}H_{16}N_2O_2$. (324,4) ber.: N 8,63; gef.: 8,40.

Löslich in den organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

2.13 (8-ChinolyI-sulfonamido)-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin

Dargestellt nach 2.12 aus 1,14 g (0,005 Mol) Chinolin-sulfochlorid-8 und 1,33 g (0,01 Mol) 1.2.3.4-Tetrahydro-isochinolin.

Umkristallisation und Löslichkeiten wie 2.12.

2.14 (8-ChinolyI-sulfonamido)-1.2.3.4-tetrahydro-chinaldin

Nach 2.12 dargestellt aus 1,14 g (0,005 Mol) Chinolin-sulfochlorid-8 und 1,47 g (0,01 Mol) 1.2.3.4-Tetrahydro-chinaldin. Umkristallisation und Löslichkeiten wie 2.12.

2.15 (8-ChinolyI-sulfonamido)-decahydro-chinaldin

Analog 2.12 aus 1,14 g (0,005 Mol) Chinolin-sulfochlorid-8 und 1,53 g (0,01 Mol) Decahydro-chinaldin in äthanolischer Lösung dargestellt.

2.16 (8-ChinolyI-sulfonamido)-5-amino-chinaldin

Dargestellt nach 2.12 aus 1,14 g (0,005 Mol) Chinolin-sulfochlorid-8 und 1,58 g (0,01 Mol) 5-Amino-chinaldin. Löslichkeit wie 2.12.

Tabelle 5

	(8'-ChinolyI-sulfonamido)-			
	-1.2.3.4- -isochinolin	-tetrahydro- chinaldin	-decahydro- chinaldin	-5-amino- chinaldin
Summenformel	$C_{18}H_{16}N_2O_2S$	$C_{19}H_{18}N_2O_2S$	$C_{19}H_{24}N_2O_2S$	$C_{19}H_{15}N_3O_2S$
Mol.-Gew.	324,4	338,4	344,5	349,4
Fp.°	140	185	191	226
Ausbeute g	1,24	0,4	0,15	1,0
Ausb.% d. Th.	76,8	24,0	8,9	57,0
C ber.		67,43	66,24	
gef.		67,42	66,11	
H ber.		5,36	7,02	
gef.		5,35	6,83	
N ber.	8,63		8,13	12,03
gef.	8,61		7,98	11,90

2.17 Chinolin-8-sulfo-chloramid-natrium

1,7 g Chlorkalk werden mit 35 ml Wasser gut verrührt und 2,1 g (0,01 Mol) Chinolin-8-sulfonamid eingetragen. Nach zweistündigem Rühren läßt man absetzen, die klare Lauge wird abgetrennt und hieraus durch Eintragen von 10,2 g Natriumchlorid das Chinolin-8-sulfo-chloramidnatrium abgeschieden. Es wird mit kaltem Wasser nachgewaschen. Ausbeute: 1,05 g (39,5% d. Th.). Farblose Kristalle.

$C_9H_6ClN_2NaO_2S_2$ (264,7) ber.: C 40,83; H 2,27;
gef.: C 40,53; H 3,27.

Löslich in heißem Wasser; unlöslich in Toluol, Petroläther und Dimethylformamid.

Merseburg, Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Mai 1961.