

Darstellung und Eigenschaften der 8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure sowie einiger ihrer Abkömmlinge

Von K.-H. VOGT und FR. HEIN

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die 8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure läßt sich aus 8-Chlorchinolin-5-sulfonsäure mit NaSH oder besser aus 8,8'-Dichinolyldisulfid durch Sulfurieren und nachfolgende Reduktion der 8,8'-Dichinolyldisulfid-5,5'-disulfonsäure mit H_3PO_2 darstellen. Die beim Methylieren erhältliche 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfonsäure kann auch durch Sulfurieren von 8-Methylmercaptochinolin bei niedriger Temperatur erhalten werden, während bei höherer Temperatur durch Sekundärreaktionen 8-Dimethylsulfoniumchinolin-5-sulfonat sowie 8,8'-Dichinolyldisulfid-5,5'-disulfonsäure gebildet werden. Aus den IR-Spektren der festen Verbindungen und den Elektronenbandenspektren bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen ergeben sich einige Aussagen über die Konstitution dieser Komplexbildner. Die bromatometrische Bestimmung der Substanzen wird beschrieben und die präparative Gewinnung einiger Oxydationsprodukte mitgeteilt. Über das 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfochlorid werden einige 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfonamide sowie das 5,8-Dimethylmercaptochinolin gewonnen.

Besonders J. A. BANKOVSKIS u. Mitarbeiter¹⁾ konnten in umfangreichen Untersuchungen zeigen, welche ausgezeichneten komplexbildenden Eigenschaften gegenüber schwefelaffinen Elementen 8-Mercaptochinolin und einige seiner Halogensubstitutionsprodukte aufweisen, und welche Bedeutung diesen Reagenzien in der analytischen Chemie beizumessen ist. Zur Klärung stereochemischer Fragen bei Silber(I)-komplexen erschienen uns das 8-Mercaptochinolin und einige Abkömmlinge davon ein geeignetes Ligandenmaterial zu bieten. Wegen der geringen Wasserlöslichkeit der betreffenden Komplexverbindungen²⁾ sahen wir uns veranlaßt, durch Einführen einer hydro-

¹⁾ J. A. BANKOVSKIS, L. M. CHERA u. A. F. IEVINSH J. analyt. Chem. **19**, 414, (1964), Untersuchung des 8-Mercaptochinolins (Thiooxins) und seiner Derivate, 30. Mitteilung; J. A. BANKOVSKIS, J. CIRULE u. A. F. IEVINSH, Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis, Kim. Ser. **1963**, 313, 32. Mitteilung.

²⁾ K.-H. VOGT, Diplomarbeit, Jena 1959.

philen Gruppe in den Liganden die Löslichkeitseigenschaften der Komplexe zu verbessern. Daher haben wir die 8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure dargestellt und einige ihrer Reaktionen und Eigenschaften untersucht.

Durch Einwirken von wäßriger Natronlauge bei 150 °C läßt sich 8-Chlorchinolin-5-sulfonsäure in 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure überführen³⁾. Es erschien daher möglich, die 8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure aus 8-Chlorchinolin-5-sulfonsäure durch Umsetzen mit wäßriger Natriumhydrogensulfidlösung unter entsprechenden Bedingungen zu gewinnen. Tatsächlich gelang es, etwa 56% des Chlors durch die Mercaptogruppe zu ersetzen, wenn man die vierfach molare Menge NaSH in Wasser 8 Stunden lang bei etwa 150 °C im Autoklaven auf das Natriumsalz der 8-Chlorchinolin-5-sulfonsäure einwirken ließ, während nach achtstündigem Erhitzen auf 100 °C keinerlei Umsetzung feststellbar war, und nach einundzwanzigstündiger Reaktion bei 220 °C nur noch teerige Massen in der Reaktionslösung vorgefunden werden konnten. Die Reindarstellung der 8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure aus dem Reaktionsgemisch erwies sich als recht umständlich und verlustreich, da diese Verbindung mit der nicht umgesetzten 8-Chlorchinolin-5-sulfonsäure Mischkristalle bildete und deshalb eine Abtrennung von der Ausgangsverbindung über das Bleimercaptid nötig wurde. Unsere Bemühungen konzentrierten sich daher bald auf die Einführung der Sulfogruppe in Derivate des 8-Mercaptochinolins.

Bekanntlich kann man die Sulfogruppe leicht in die 5-Stellung des Chinolins einführen, wenn die 8-Stellung durch einen Substituenten 1. Ordnung besetzt ist. Weil aber bereits konzentrierte Schwefelsäure die Sulfhydrylgruppe oxydativ angreift, lag es nahe, das bequem zugängliche 8,8'-Dichinolyldisulfid an Stelle des schwer erhältlichen, empfindlichen 8-Mercaptochinolins einzusetzen. Es zeigte sich, daß 40proz. Oleum schon bei Raumtemperatur genügend schnell reagiert und auf diese Weise die 8,8'-Dichinolyldisulfid-5,5'-disulfonsäure leicht in einer Ausbeute von etwa 75% bei hoher Reinheit zugänglich ist.

Die Verbindung kristallisiert als Trihydrat in Form bernsteinfarbener, kleiner Quadern. Ihre Löslichkeit in Wasser ist gering, sie kann jedoch daraus umkristallisiert werden. Da die Kristallisation aus solchen Lösungen sehr langsam vonstatten geht, bilden sich schöne, große Kristalle. Verwendet man nicht gleich eine ausreichende Wassermenge, dann kann sich in der Hitze die hellgelbe, feinkristalline, wasserfreie Säure abscheiden, die bedeutend schwerer löslich ist als ihr Trihydrat.

³⁾ J. D. RIEDEL — E. DE HAEN, Aktiengesellschaft, Berlin-Britz, E.P. 383920 (6. 7. 1932).

Im Gegensatz zum 8,8'-Dichinolyldisulfid ist die Sulfonsäure nicht beständig gegen Hydroxylionen und erleidet dadurch Spaltung der Disulfidbindung, was auch bei verschiedenen anderen Disulfiden bekannt ist⁴⁾.

J. BANKOVSKIS u. Mitarbeiter⁵⁾ reduzierten 8,8'-Dichinolyldisulfid in salzsaurer Lösung mit Hypophosphit zu 8-Mercaptochinolin. Dieselbe Methode gestattet es, die 8,8'-Dichinolyldisulfid-5,5'-disulfonsäure in 8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure überzuführen. Diese Verbindung läßt sich leicht aus Wasser umkristallisieren und ist so in wasserfreien, kupferfarbenen Nadelchen erhältlich, die bemerkenswert unempfindlich gegenüber Luftsauerstoff sind. Die wäßrige Lösung sieht rot aus, reagiert stark sauer und wird allmählich durch Luftsauerstoff oxydiert, wobei wieder 8,8'-Dichinolyldisulfid-5,5'-disulfonsäure gebildet wird. Als erstes Proton dieser zweibasischen Säure wird in Wasser der an den Schwefel gebundene Wasserstoff abgegeben und erst dann der an den Stickstoff gebundene, wie weiter unten noch gezeigt werden wird.

Mit einem Äquivalent Natronlauge erhält man eine intensiv dunkelrote Lösung, aus der sich das Mononatriumsalz als Dihydrat in schönen, tiefdunkelroten, würflichen Kristallen abscheidet, die in Wasser recht gut löslich sind. Im Vergleich mit dem unsulfurierten 8-Mercaptochinolin-Dihydrat fällt die bedeutend größere Luftbeständigkeit auf. Beim Erhitzen geht das Dihydrat in die wasserfreie Verbindung über, die grünstichig farblos ist.

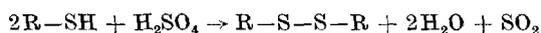
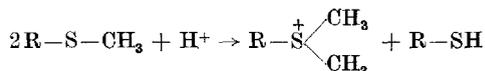
In überschüssiger Natronlauge löst sich die 8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure mit gelber Farbe. Aus dieser Lösung kann man das Dinatriumsalz der Säure als Trihydrat in schwefelgelben Würfeln erhalten. Schüttelt man eine solche Lösung mit Dimethylsulfat und säuert nach der Zersetzung des überschüssigen Dimethylsulfats mit Salzsäure an, dann scheidet sich die 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfonsäure in feinsten, gelben Nadelchen ab.

Die 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfonsäure kann aber auch durch Sulfurieren von 8-Methylmercaptochinolin mit 20proz. Oleum bei Temperaturen unter +5°C erhalten werden. Beim Eintragen der Base in das Oleum muß für eine wirksame Kühlung gesorgt werden, um selbst lokale Überhitzung zu vermeiden, da diese Sekundärreaktionen auslöst. In diesem Falle entweicht SO₂, und das Reaktionsgut büßt seine grüne Fluoreszenz, die von der in H₂SO₄ gelösten 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfonsäure hervorgerufen wird, unter Umständen völlig ein. Je nachdem, wieviel von der 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfonsäure weiterreagiert hat, erfolgt beim Eingießen in Eiswasser nur eine entsprechend geringere oder auch gar keine sofortige Kristallabscheidung von 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfonsäure.

⁴⁾ HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Stuttgart 1955, Bd. 9, S. 77.

⁵⁾ J. A. BANKOVSKIS, A. F. IEVINSH u. E. LUKSA, J. allg. Chem. 28, 2273 (1958).

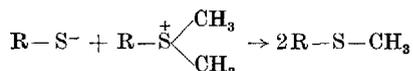
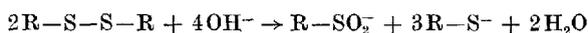
Beim längeren Stehen schieden sich aus derartigen Lösungen inhomogene, gelbe Kristallisate ab, aus welchen sich durch fraktioniertes Umkristallisieren aus Wasser sowohl farblose Kriställchen, die als 8-Dimethylsulfoniumchinolin-5-sulfonat erkannt werden konnten, als auch bernsteinfarbene, quaderförmige Kristalle von 8,8'-Dichinolyldisulfid-5,5'-disulfonsäure isolieren ließen. Die aufgefundenen Reaktionsprodukte legen einen Bruttoreaktionsablauf gemäß



nahe.

In Analogie hierzu stehen die Befunde von O. HAAS u. G. DOUGHERTY⁶⁾, denen zufolge aus Dibenzylsulfid mit konzentrierter Schwefelsäure bei 70 bis 80 °C unter Entwicklung von SO₂ Tribenzylsulfoniumhydrogensulfat entsteht. Dibenzylsulfid wurde von diesen Autoren als weiteres Reaktionsprodukt diskutiert, aber nicht isoliert.

Da das Sulfoniumsalz methylierend wirkt und die Disulfidbrücke der Disulfiddisulfonsäure in alkalischer Lösung zu Mercaptid- und Sulfination nach den Angaben in HOUBEN-WEYL⁴⁾ disproportioniert, ergibt sich die Möglichkeit, Gemische beider Verbindungen durch Alkalisieren in erheblichem Umfang in die Methylmercaptoverbindung umzuwandeln.



Die 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfonsäure kann aus Wasser umkristallisiert werden und wird dabei als Monohydrat in zitronengelben Nadeln erhalten, die im Vakuum über H₂SO₄ verwittern, an der Luft aber wieder in das Monohydrat übergehen. Das Natriumsalz ist in Wasser verhältnismäßig wenig löslich und kristallisiert in farblosen Säulen als Semihydrat. Das 8-Dimethylsulfoniumchinolin-5-sulfonat ist in heißem Wasser gut löslich, die Lösung reagiert neutral und ist farblos. Desgleichen ist die Lösung in kalter, konzentrierter Salzsäure farblos, beim Erwärmen tritt aber Gelbfärbung ein, entsprechend einer Entmethylierung zur 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfonsäure. Vereinigt man die wäßrigen Lösungen des Sulfoniumsalzes und des Natrium-8-mercaptochinolins, so scheidet sich 8-Methylmercaptochinolin aus. Die farblosen Kristalle enthalten Kristallwasser entsprechend etwa 2 Mol pro Formeleinheit.

⁶⁾ O. HAAS u. G. DOUGHERTY, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1238 (1943).

Mit Hilfe der schonenden Methode von H. ZOLLINGER u. Mitarbeitern ⁷⁾ konnte das 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfochlorid in ausgezeichneter Reinheit praktisch quantitativ gewonnen werden. Die farblosen Kristalle hydrolysieren an der Luft allmählich, was an einer Verfärbung nach Gelb erkennbar ist.

In 1proz. wäßriger Natronlauge konnte das 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfochlorid mit Methyl-, Äthyl-, Diäthylamin sowie Anilin zu den entsprechenden Sulfonamiden umgesetzt werden, die gut kristallisierende Verbindungen mit scharfen Schmelzpunkten darstellen.

Bei der Einwirkung von SnCl_2 auf das 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfochlorid, beide in konzentrierter Salzsäure gelöst, fiel ein ziegelrotes, feinkristallines Produkt aus, das vermutlich das 8-Methylmercapto-5-mercaptochinolinium-hexachlorostannat(IV) repräsentierte, jedoch nicht extra analysiert wurde. Durch Reaktion mit Dimethylsulfat in natronalkalischer Lösung konnte daraus das 5,8-Dimethylmercaptochinolin gewonnen werden. Diese Substanz kristallisiert in durchsichtigen, glitzernden, schwefelgelben Blättchen mit scharfem Schmelzpunkt. Sie ist in Wasser sehr wenig löslich, gut dagegen in organischen Lösungsmitteln. Besonders in ätherischer oder benzolischer Lösung beobachtet man eine intensive, blaue Fluoreszenz. In wäßrigen Säuren löst sich die Base mit orangeroter Farbe.

Ein Schmelzpunktvergleich beim 8-Methylmercaptochinolin-5-methylsulfamid, -5-phenylsulfamid bzw. 5,8-Dimethylmercaptochinolin zeigte, daß durch Austausch des Chlors gegen die Mercaptogruppe bei der 8-Chlorchinolin-5-sulfonsäure und durch Sulfurieren von 8,8'-Dichinolydisulfid sowie von 8-Methylmercaptochinolin identische Derivate erhalten wurden. Dementsprechend mußte der Eintritt der Sulfogruppe wie erwartet in der 5-Stellung erfolgt sein.

Nach T. ZINCKE u. W. FROHNEBERG ⁸⁾ werden Thiophenole durch Brom bei Anwesenheit von Wasser in Arylsulfonsäurebromide übergeführt. Die gleichen Reaktionsprodukte entstehen auch aus Disulfiden, Brom und Wasser. Mit Hilfe dieser Reaktion bei gleichzeitiger Hydrolyse wurde die Chinolin-5,8-disulfonsäure dargestellt, eine kristalline, farblose, hygroskopische Substanz. Das Dinatriumsalz ist in Wasser erheblich weniger löslich als die Säure und kristallisiert in farblosen Nadeln.

Die Oxydation mit Brom verläuft quantitativ. Sie ließ sich daher zu einer bequemen maßanalytischen Bestimmungsmethode gestalten, mit der die

⁷⁾ H. H. BOSSHARD, R. MORY, M. SCHMID u. H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta* **42**: 1653 (1959).

⁸⁾ T. ZINCKE u. W. FROHNEBERG, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **42**, 2728 (1909).

8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure in ihren Salzen und Komplexen sowie auch die 8,8'-Dichinolyldisulfid-5,5'-disulfonsäure schnell und sicher bestimmt werden konnten. Diese Methode hatte uns schon früher²⁾ die rasche quantitative Bestimmung des 8-Mercaptochinolins in seinen Verbindungen ermöglicht.

Thioäther werden durch Brom in Wasser bekanntlich⁹⁾ quantitativ zu Sulfoxyden oxydiert, in welcher Weise auch die Methylmercapto-Verbindungen maßanalytisch erfaßt werden konnten. Die 8-Methylsulfonylchinolin-5-sulfonsäure wurde nach der Methode von O. HINSBERG¹⁰⁾ aus 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfonsäure und einer äquivalenten Menge H_2O_2 in Eisessig gewonnen und stellt eine wasserfrei kristallisierende, farblose, leicht wasserlösliche Substanz dar.

Mit überschüssigem H_2O_2 entstand die 8-Methylsulfonylchinolin-5-sulfonsäure, ebenfalls eine wasserfrei kristallisierende, farblose Verbindung, die jedoch bedeutend weniger wasserlöslich als das Sulfoxyd war.

Alle hier als Säuren bezeichneten Verbindungen enthalten basischen Chinolinringstickstoff. Daher war anzunehmen, daß das Proton wenigstens in den festen Verbindungen an den Stickstoff gebunden ist. Die IR-Spektren bewiesen diesen Sachverhalt in allen Fällen. Erstens fand man stets die charakteristischen Frequenzen für die $-SO_3^-$ -Gruppe, eine sehr starke, breite Bande bei etwa 1200 cm^{-1} , die der antisymmetrischen SO-Valenzschwingung¹¹⁾, und eine starke Bande bei etwa 1050 cm^{-1} , die der symmetrischen SO-Valenzschwingung zugeordnet wurde¹¹⁾, während die entsprechenden Banden der $-SO_2OH$ -Gruppe bei etwa 1350 cm^{-1} und etwa 1160 cm^{-1} auftreten¹¹⁾. Zweitens konnte man charakteristische Änderungen im Gebiet zwischen 1500 bis 1640 cm^{-1} feststellen, wenn man die Spektren der Säuren und ihrer Salze verglich. So zeigten alle Verbindungen mit freiem Ringstickstoff eine starke Bande bei $1500 \pm 5\text{ cm}^{-1}$, eine schwache bis mittlere Bande bei $1567 \pm 9\text{ cm}^{-1}$ und eine sehr schwache Bande bei $1592 \pm 9\text{ cm}^{-1}$, die bisweilen nur als Schulter der nächsten, ebenfalls schwachen Bande bei $1610 \pm 7\text{ cm}^{-1}$ in Erscheinung trat, während die Verbindungen mit protonisiertem Ringstickstoff keine Bande bei 1500 cm^{-1} , dafür aber eine starke Bande bei $1549 \pm 19\text{ cm}^{-1}$, eine schwache Bande bei $1580 \pm 20\text{ cm}^{-1}$, die in einigen Fällen nur als Schulter der folgenden teils schwachen, teils mittleren Bande bei $1600 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen war, und weiterhin eine starke Bande bei $1630 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ aufwiesen.

⁹⁾ S. SIGGIA u. R. L. EDSBERG, *Analytic. Chem.* **20**, 938 (1948).

¹⁰⁾ O. HINSBERG, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **41**, 2836 (1908).

¹¹⁾ L. J. BELLAMY, *Org. Sulfur Compds.* **1**, 47 (1961).

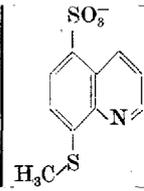
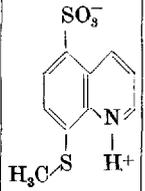
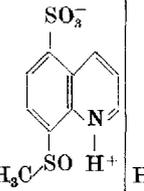
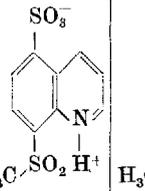
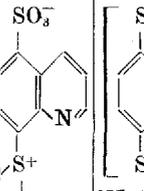
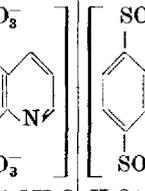
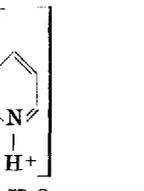
Tabelle 1
Ausgewählte IR-Banden der 8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure

	 2 Na ⁺ · 3 H ₂ O	 Na ⁺	 Na ⁺ · 2 H ₂ O	 Na ⁺	 Na ⁺ · 3 H ₂ O
ν_s SO s. st.	1054	1065	1055	1060	1050
ν_{as} SO s. st., b.	1190	1210	1215	1220	1220
ω st.	1501	1501			
ω st.			1530	1555	1555
ω s. - m.	1558	1566			
ω s.			1558	1580	1583*
ω s. s.	1583	1590			
ω s. - m.			1591	1600	1599
ω s.	1609	1617			
ω st.			1620	1623	1628
ν NH st., b			3060	2830	2830

s. st. = sehr stark, st. = stark, m. = mittel, s. = schwach, s. s. = sehr schwach, b. =

In der Tab. 1 sind die Wellenzahlen der betreffenden Banden für die verschiedenen Verbindungen angegeben. Bei breiten Banden gilt die Wellenzahlangabe für den Bandenschwerpunkt.

und einiger ihrer Abkömmlinge

 Na ⁺ · 0,5 H ₂ O	 · H ₂ O	 H ⁺	 H ⁺	 H ₃ C	 2Na ⁺ · 1,5 H ₂ O	 H ₃ O ⁺ · H ₂ O
1075	1054	1053	1054	1047	1065	1060
1205	1220	1225	1225	1220	1225	1230
1495				1500	1505	
	1560	1553	1563			1568
1562				1574	1576	
	1582	1588*				1600*
1588				1600*	1600*	
	1598	1600	1603			1610
1603				1611	1612	
	1626	1638	1640			1638
	2900	3000	3100			3100

breit, * = Schulter

Die in den Spektren der Säuren auftretende, teilweise sehr verbreiterte Bande im Bereich von 2600 bis 3300 cm⁻¹ kommt dann der NH-Valenzschwingung zu und deutet unterschiedlich starke Wasserstoffbrückenbin-

dungen an. Mindestens in der 8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure liegen danach zwischenmolekulare Wasserstoffbrücken der Art $-\text{SO}_2\text{O}^- \cdots \text{H}-\overset{+}{\text{N}} \llcorner$ vor. Bei den anderen Säuren kann diese Aussage nicht mit solcher Eindeutigkeit gemacht werden, da die Verhältnisse u. a. durch die Anwesenheit von Kristallwasser kompliziert werden. Immerhin fällt auf, daß die Verschiebung nach kleineren Wellenzahlen, die ja ein Maß für die Stärke der H-Brückenbindung ist, abnimmt, wenn der Substituent in der 8-Stellung größer wird. In gleichem Maße werden die Banden schmaler. Die Brückenbindung wird also schwächer. Annähernd parallel dazu, wenn auch nicht ohne Ausnahmen, erhöht sich die Wasserlöslichkeit der Säuren.

Bei dem tiefdunkelroten Dihydrat des Mononatriumsalzes der 8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure ist keine der SH-Valenzschwingung zugehörige Bande im Bereich von $2200-2600\text{ cm}^{-1}$ erkennbar, wohl aber eine NH-Bande bei 3060 cm^{-1} außer dem entsprechenden Verhalten im Bereich von 1500 bis 1640 cm^{-1} . Demzufolge liegt hier eine Mercaptid-Chinolinium-Struktur vor.

Das grünstichig farblose, wasserfreie Mononatriumsalz der 8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure hingegen weist statt der NH-Bande eine SH-Bande bei 2515 cm^{-1} auf und zeigt im Bereich von $1500-1640\text{ cm}^{-1}$ die Bandenstruktur der Verbindungen mit freiem Chinolinstickstoff. Bei der Dehydratisierung kommt es also zu einer Verschiebung des Protons vom Ringstickstoff zum Mercaptidschwefel. Analoge Verhältnisse liegen beim unsulfurierten 8-Mercaptochinolin vor¹²⁾.

Übrigens liegt die SH-Valenzschwingung des wasserfreien 8-Mercaptochinolins ebenfalls bei 2520 cm^{-1} ¹³⁾. Das berechtigt zu der Annahme, daß die Sulfonatgruppe wahrscheinlich keine Wasserstoffbrücke zu der SH-Gruppe unterhält. Mit dem Vorliegen von Wasserstoffbrücken zwischen Sulfonat- und Sulfhydrylgruppe muß dagegen in der 8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure gerechnet werden, denn hier ist die SH-Bande stark verbreitert und hat ihr Maximum bei etwa 2400 cm^{-1} .

Beim Umkristallisieren der 8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure aus D_2O sollte der saure Wasserstoff weitgehend durch Deuterium ersetzt werden. In der solchermaßen partiell deuterierten Säure findet man die SD-Bande bei 1765 cm^{-1} und die ND-Bande bei 2185 cm^{-1} . Die Quotienten $\bar{\nu}-\text{SH}/\bar{\nu}-\text{SD}=1,36$ und $\bar{\nu}-\text{NH}/\bar{\nu}-\text{ND}=1,30$ entsprechen den Erwartungen. Damit kann die Zuordnung dieser Banden als vollständig gesichert gelten.

In den Abbildungen 1 bis 4 sind die Elektronenbandenspektren der 8-Methylsulfonylchinolin-5-sulfonsäure, der 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfonsäure, der 8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure sowie des 5,8-Dimethyl-

¹²⁾ J. A. BANKOVSKIS, L. M. CHERA u. A. F. IEVINSH, J. analyt. Chem. **18**, 668 (1963).

¹³⁾ E. SPINNER, J. chem. Soc. (London) **1960**, 1237.

mercaptochinolins bei unterschiedlichen Wasserstoffionenkonzentrationen wiedergegeben, um den Einfluß der verschiedenen Substituenten und der N-Protonisierung auf die Lage und Intensität der drei Elektronenbanden des Chinolinsystems zu veranschaulichen. Zu Kennzeichnung der Banden verwenden wir die Bezeichnungsweise von J. R. PLATT¹⁴⁾.

Bezüglich der Bandenlagen entsprechen die Spektren der 8-Methylsulfonylchinolin-5-sulfonsäure (Abb. 1) am meisten den Chinolinspektren. Wie beim Chinolin zeigt die 1L_b -Bande (Richtung des Übergangsmomentes parallel zur langen Achse des Chinolinringes¹⁵⁾) des Anions (in 0,01 n $[(C_2H_5)_4N]OH$) eine Feinstruktur. Der 0–0-Übergang liegt bei 319 nm, der 0–1-Übergang bei 306 nm. Gegenüber dem Chinolinspektrum tritt hier die 1L_a -Bande (Richtung des Übergangsmomentes senkrecht zu dem der 1L_b -Bande in der kurzen Achse des Chinolinringes in dessen Ebene¹⁵⁾) deutlich hervor (λ_{max} : 281 nm). In der Abb. 1 ist noch der Anstieg zu der kurzwelligen 1B_b -Bande (Richtung des Übergangsmomentes beim Chinolin parallel zu dem der 1L_b -Bande¹⁵⁾) zu sehen. Wenn der Ringstickstoff protonisiert ist, dann ist die 1L_a -Bande bathochrom verschoben, so daß ihre Lage im Absorptionsspektrum nicht mehr zu lokalisieren ist. Die 1B_b -Bande ist gleichfalls bathochrom verschoben (λ_{max} : 228 nm), während die 1L_b -Bande praktisch ihre Lage beibehalten hat (0–0-Übergang: 317 nm). Übrigens ergab die 8-Methylsulfonylchinolin-5-sulfonsäure in 0,1 n H_2SO_4 nahezu das Spektrum des Anions. Das Spektrum der protonisierten Form wurde in 10 n H_2SO_4 gemessen. Daraus ergibt sich, daß die Basizität des Stickstoffs in dieser Verbindung sehr gering ist. Analoge Verhältnisse wurden beim 8-Dimethylsulfoniumchinolin-5-sulfonat angetroffen. So erklärt sich auch, daß diese Verbindung aus den stark sauren Lösungen kristallisierte, wie oben schon beschrieben wurde. Da die Spektren des Sulfoniumsalzes denen des Sulfons weitgehend gleichen, wurden sie nicht extra abgebildet.

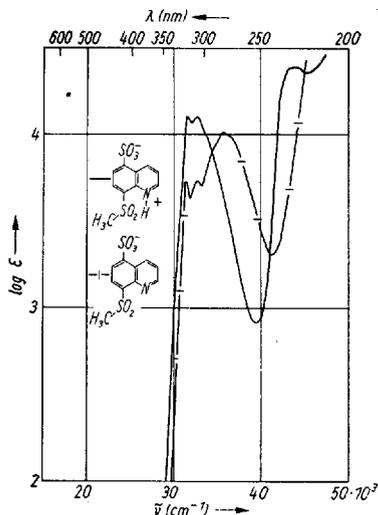


Abb. 1. 8-Methylsulfonylchinolin-5-sulfonat in 0,01 n $[(C_2H_5)_4N]OH$ (—|—); 8-Methylsulfonylchinolin-5-sulfonsäure in 10 n H_2SO_4 (—)

¹⁴⁾ J. R. PLATT, J. chem. Physics **17**, 484 (1949).

¹⁵⁾ H. ZIMMERMANN u. N. JOOP, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **65**, 61 (1961).

Wegen der $n-\pi$ -Konjugation ist die 1L_a -Bande beim Anion der 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfonsäure (in $0,01\text{ n }[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{OH}$) bathochrom verschoben ($\lambda_{\text{max}}:339\text{ nm}$) (Abb. 2). Von dem kurzwelligen Ast dieser Bande wird die 1L_b -Bande verdeckt, die sich nur schwach in einem unregelmäßigen Kurvenverlauf von etwa 325 bis 300 nm andeutet. Die N-Protonisierung ($0,1\text{ n H}_2\text{SO}_4$) führt zu einer weiteren bathochromen Verschiebung der 1L_a -Bande ($\lambda_{\text{max}}:365\text{ nm}$). Ihr langwelliger Anstieg ist verantwortlich für die gelbe Farbe der Säure. Bei 320 nm liegt effektiv unverschoben die 1L_b -Bande.

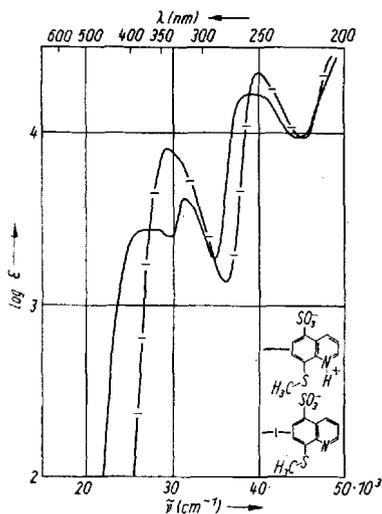


Abb. 2. 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfonat in $0,01\text{ n }[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{OH}$ (—); 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfonsäure in $0,1\text{ n H}_2\text{SO}_4$ (— · —)

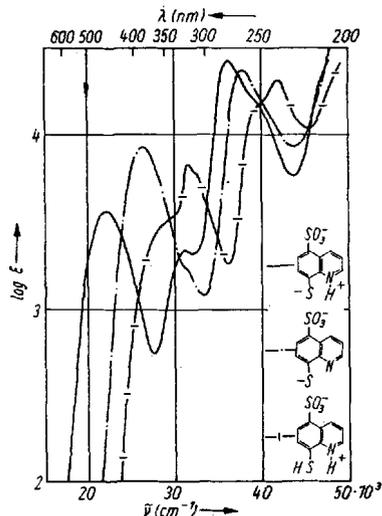


Abb. 3. 8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure in $10\text{ n H}_2\text{SO}_4$ (—); Ditetraäthylammoniumsalz der 8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure in $0,1\text{ n }[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{OH}$ (— · —); Mononatriumsalz der 8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure in Phosphat-Puffer ($\text{pH} = 5$) (— · — · —)

In der Abb. 3 stehen sich die Spektren der 8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure in $10\text{ n H}_2\text{SO}_4$, ihres Ditetraäthylammoniumsalzes in $0,1\text{ n }[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{OH}$ und des Mononatrium-8-mercaptochinolin-5-sulfonats in Phosphat-Puffer ($\text{pH} = 5$) gegenüber. Die 1L_b -Bande ist in allen drei Fällen bei etwa 320 nm zu finden. Bei der protonisierten SH-Form ist die 1L_a -Bande am wenigsten bathochrom verschoben (auch weniger als bei der 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfonsäure) und tritt als Schulter bei etwa 345 nm in Erscheinung. Das größere Ausmaß der $n-\pi$ -Konjugation bei der Mercaptidgruppe kommt im Spektrum des Dianions zum Ausdruck, wo die 1L_a -Bande

ihr Maximum bei 382 nm erreicht. Wie stets führt die N-Protonisierung zu einer weiteren Verschiebung der 1L_a -Bande nach längeren Wellen, die bei 454 nm ihr Maximum hat, was die tiefrote Farbe der Lösung sowie der festen Substanz bedingt. Für das Dihydrat des Mononatrium-8-Mercaptochinolin-5-sulfonats ist auch auf diese Weise das Vorliegen in Mercaptid-Chinolinium-Form gesichert.

Wenn zwei Methylmercaptogruppen an den Chinolinkern gebunden sind, vergrößert sich die bathochrome Verschiebung der 1L_a -Bande (λ_{\max} : 359 nm) erheblich (Abb. 4), so daß die Base bereits im Sichtbaren absorbiert und schwefelgelb aussieht. Bei der N-Protonisierung erfolgt noch eine weitere langwellige Verschiebung der 1L_a -Bande (λ_{\max} : 416 nm), welche die orangerote Lösungsfarbe im sauren Milieu bedingt. Gleichzeitig tritt wieder die 1L_b -Bande praktisch lagekonstant bei 315 nm in Erscheinung. Da nur die 1L_a -Bande eine sehr starke Rotverschiebung zu erkennen gibt, muß auch die zweite Methylmercaptogruppe in der Polarisationsrichtung dieser Bande liegen¹⁶⁾ (für die erste ist die 8-Stellung gesichert), folglich also in der 5-Stellung stehen. Auf diesem Wege ist ein weiterer Beweis erbracht, daß die Sulfurierung der 8-Mercaptochinolinderivate in der 5-Position vorstatten geht.

Um den Einfluß der 5-Sulfonat-Gruppe auf die Elektronenbandenspektren einiger in 8-Stellung schwefelsubstituierter Chinolinabkömmlinge zu demonstrieren, enthält Tab. 2 eine Gegenüberstellung der Wellenlängen (in nm) und molaren Extinktionskoeffizienten der 1L_a -Bande sowie des 0—0-Überganges der 1L_b -Bande für einige Verbindungen ohne und mit Sulfonat-Gruppe. Danach bewirkt die Sulfonat-Gruppe in allen Fällen eine bathochrome Verschiebung, die bei der 1L_a -Bande gewöhnlich größer ist als bei der 1L_b -Bande. Weit auffälliger ist, daß die Intensität der 1L_a -Bande durch die Sulfonat-Gruppe immer erheblich gesteigert wird. Wenn die beiden Banden hinlänglich aufgelöst sind, wie beim 8-Methylmercaptochinoliniumion bzw. dessen -5-sulfonat oder beim 8-Methylsulfonylchinolin bzw. dessen

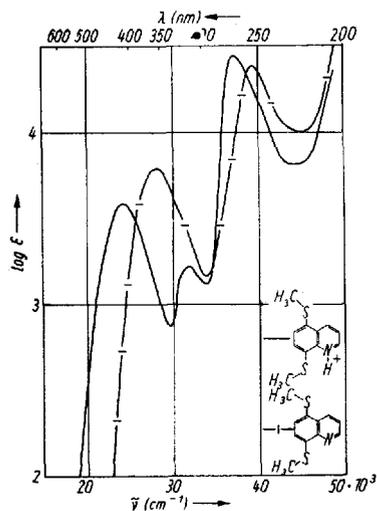
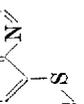
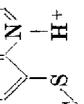
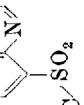
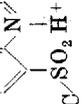
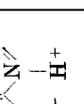
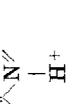


Abb. 4. 5,8-Dimethylmercaptochinolin in 0,001 n NaOH (---), in 0,1 n H_2SO_4 (—)

¹⁶⁾ R. N. JONES, J. Amer. chem. Soc. **67**, 2127 (1945); R. N. JONES, Chem. Rev. **41**, 353 (1947).

Tabelle 2
 Vergleichende Übersicht über die beiden ersten Elektronenbanden einiger in 8-Stellung schwefelsubstituierter
 Chinoline ohne und mit Sulfonatgruppe in 5-Stellung

		(SO_3^-)  H_3C/S	(SO_3^-)  $H_3C/S \quad H^+$	(SO_3^-)  H_3C/SO_2	(SO_3^-)  $H_3C/SO_2 \quad H^+$	(SO_3^-)  S^-	(SO_3^-)  $S^- \quad H^+$	(SO_3^-)  (SO_3^-)
1L_a	ohne $-SO_3^-$	λ 327	(350)	277	6360	367*	446*	(340)**
	mit $-SO_3^-$	ϵ 4300	(1510)	6360		4320*	2460*	(2140)**
1L_b (0-0)	ohne $-SO_3^-$	λ 339	365	281	10200	382	454	(345)
	mit $-SO_3^-$	ϵ 7980	2690	281	10200	8250	3600	(3160)
1L_b (0-0)	ohne $-SO_3^-$	λ	312	314	5240	313		315*
	mit $-SO_3^-$	ϵ	4140	319	5340	12700	322	319
			4140	317	5340	(1660)	2190	6040

Werte in Klammern gelten für Schultern; * aus Zitat (12), ** aus Zitat (20).

-5-sulfonat, dann läßt sich praktisch keine Erhöhung der Intensität der 1L_b -Bande wahrnehmen. Aus Tab. 2 geht weiter hervor, daß die N-Protonisierung stets mit einer starken Intensitätsminderung der 1L_a -Bande verknüpft ist, während ein Intensitätsanstieg der 1L_b -Bande als Folge der N-Protonisierung nicht immer eindeutig erkannt werden kann.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen mit einem UR 10, die Elektronenbandenspektren mit einem Universal-Spektralphotometer VSU 1, beide Geräte vom VEB Carl Zeiss Jena, aufgenommen.

Alle Schmelzpunktangaben sind unkorrigiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die bromatometrische Bestimmung der Mercaptoverbindungen

Die eingewogene Probe (etwa $\frac{3}{4}$ Millimol) wird in einem 500 ml Rundkolben (NS 29) in 10 ml verdünnter Schwefelsäure (4 Vol. H_2O und 1 Vol. H_2SO_4) gelöst und die Lösung mit Wasser auf etwa 100 ml verdünnt. Nach Zusatz von zwei Spatelspitzen KBr wird zum Sieden erhitzt. Sofort nach Entfernen vom Feuer wird der Kolben mit einem dichtsitzenden Schlifftrichter verschlossen, der eine überschüssige Menge an n/10 $KBrO_3$ (auf die obige Einwaage 50 ml) enthält. Man läßt die Lösung in den Kolben einfließen, schüttelt bis zum Auftreten der Bromfarbe und kühlt anschließend unter der Wasserleitung ab. Durch den Tropftrichter gibt man nun KJ-Lösung hinzu, spült mit Wasser nach und hebt den Unterdruck im Kolben durch Öffnen des Hahnes auf. Anschließend wird das Jod wie üblich titriert. 1 ml n/10 $KBrO_3$ entspricht $\frac{1}{60}$ Millimol Mercaptan oder Mercaptid bzw. $\frac{1}{100}$ Millimol Disulfid.

Analag werden die Methylthioäther titriert (günstige Einwaage: 1 Millimol, 25 ml n/10 $KBrO_3$). Arbeiten in der Hitze ist hier nicht erforderlich. Durch Evakuieren vor der Bromatzugabe erzeugt man zweckmäßig einen Unterdruck im Kolben.

1 ml n/10 $KBrO_3$ entspricht $\frac{1}{20}$ Millimol Thioäther.

Ersatz des Chlors in der 8-Chlorchinolin-5-sulfonsäure durch die SH-Gruppe

Die 8-Chlorchinolin-5-sulfonsäure wurde dargestellt durch SKRAUF-Reaktion nach Literaturangaben¹⁷⁾ aus o-Chloranilin, Glycerin, Arsensäure und 65proz. Schwefelsäure (Ausbeute: 60%) und nachfolgendes Sulfurieren des 8-Chlorchinolins mit 30proz. Oleum bei 140 °C¹⁸⁾ (Ausbeute: 72%). Für die Reaktionsansätze wurden jeweils 14 g 8-Chlorchinolin-5-sulfonsäure-Dihydrat (0,05 Mol) in 125 ml 2 n NaOH (0,25 Mol) gelöst, die Lösung mit H_2S gesättigt (0,2 Mol NaSH) und in einem Glaseinsatz im argongefüllten V 2 A-Stahl-Autoklaven beheizt.

Wurde nach der Reaktion mit 25 ml konz. Salzsäure (etwa 0,3 Mol) angesäuert, dann kristallisierten nach Verkochen des Schwefelwasserstoffs beim Erkalten völlig homogene

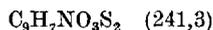
¹⁷⁾ H. COATES, A. H. COOK, I. M. HEILBRON u. F. B. LEWIS, J. chem. Soc. (London) 1943, 419.

¹⁸⁾ A. CLAUS u. M. SCHÖLLER, J. prakt. Chem. [2] 48,140 (1893).

Nadeln, die je nach dem Grad der Umsetzung orangegelb bis gelbbraun waren. Sie erwiesen sich als Mischkristalle aus 8-Chlor- sowie aus 8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure mit 2 Mol Kristallwasser. In einem Fall enthielten sie 12,94% Kristallwasser und 6,7% 8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure-Dihydrat, in einem anderen Fall 12,7% Kristallwasser und 31,2% 8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure-Dihydrat. Umkristallisieren änderte die Zusammensetzung nicht. Im ersten Fall betrug die Ausbeute an Mischkristallen nach Umkristallisation 8,4 g = 60% der eingesetzten Substanz, im zweiten Fall ohne Umkristallisation 8,1 g = 58% der Ausgangssubstanz, sie war also geringer je höher der Umsetzungsgrad lag. Die an Mercaptoverbindung reicheren Mischkristalle waren in Wasser leichter löslich.

In einem aliquoten Teil eines weiteren Ansatzes konnte ein Umsetzungsgrad von 56% bromatometrisch ermittelt werden.

Für die Abtrennung der 8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure aus „Mischkristalllösung“ oder aus mit Eisessig angesäuerter Reaktionslösung (nach Verkochen des H_2S) erwies sich die Fällung als Bleiverbindung und deren Zerlegung mit H_2S im alkalischen Milieu als relativ günstig. Die mit überschüssiger Bleiacetatlösung gefällte, orangegelbe Bleiverbindung (4 g) wurde in siedender 1 n NaOH (50 ml), in der sie nicht unerheblich löslich war, mit H_2S behandelt. Nach Absaugen des PbS wurde mit konz. Salzsäure (5 ml) angesäuert und der Schwefelwasserstoff verkocht. Die in kupferfarbenen Nadeln auskristallisierte 8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure wurde wiederholt vorsichtig mit Wasser gewaschen und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet (1,1 g). Die Maximalausbeute aus einem Ansatz betrug 1,6 g (13% d. Th.).



ber.: bromatom. 100,0; C 44,80; H 2,92; N 5,81;

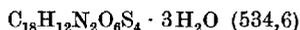
gef.: bromatom. 100,1; C 44,58; H 3,07; N 5,82.

8,8'-Dichinolyldisulfid-5,5'-disulfonsäure

8,8'-Dichinolyldisulfid wurde nach A. EDINGER¹⁹⁾ durch Oxydation der natronalkalischen Lösung des 8-Mercaptochinolinumhexachlorostannates mit Kaliumferricyanidlösung gewonnen. (Hier sei angemerkt, daß es bei größeren Reaktionsansätzen bei der Stufe des Chinolin-8-sulfochlorids vorteilhaft ist, die Umsetzung von Chinolin-8-sulfonsäure (1,5 Mol) mit PCl_5 in $POCl_3$ (500 ml) am Rückfluß durchzuführen, und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abzudestillieren.)

Unter Kühlung mit Eis-Kochsalz und bei intensivem Rühren trägt man 64 g (0,2 Mol) 8,8'-Dichinolyldisulfid im Verlauf von 2 Stunden in kleinen Portionen in 200 ml 40proz. Oleum ein, und zwar so, daß die Temperatur 0°C nicht übersteigt. Nach 18 Stunden Stehen bei Raumtemperatur läßt sich unsulfuriertes Disulfid nicht mehr nachweisen. Das Reaktionsgut wird in ein Gemisch aus 500 g Eis und 500 ml Wasser gegossen und die Lösung sofort über eine Glasritze (G 3) filtriert. Die 8,8'-Dichinolyldisulfid-5,5'-disulfonsäure, welche sich alsbald in bernsteinfarbenen Kriställchen abscheidet, wird am besten nach eintägigem Stehen (zur Vergrößerung der Kristallabscheidung) abgesaugt, wiederholt mit Wasser, dann mit Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 80,5 g (75% d. Th.).



ber.: bromatom. 89,89; H_2O 10,11; C 40,44; H 3,39; N 5,24;

gef.: bromatom. 89,79; H_2O 10,15; C 40,35; H 3,46; N 5,24.

¹⁹⁾ A. EDINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 937 (1908).

Reduktion der 8,8'-Dichinolyldisulfid-5,5'-disulfonsäure zu 8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure

80,2 g (0,15 Mol) 8,8'-Dichinolyldisulfid-5,5'-disulfonsäure, 64 g (0,6 Mol) $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 48 ml konz. Salzsäure (etwa 0,6 Mol) und 1200 ml Wasser werden am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Wenn in der tiefdunkelroten Lösung kein ungelöstes Disulfid mehr zu erkennen ist, wird heiß filtriert und zur Kristallisation gebracht. Die kupferfarbenen Nadeln werden wiederholt mit Wasser gewaschen und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet.

Ausbeute: 53 g (73% d. Th.).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}_2$ (241,3)

ber.: bromatom. 100,0; C 44,80; H 2,92; N 5,81;

gef.: bromatom. 100,0; C 44,80; H 3,03; N 5,81.

Spektrum in 10 n H_2SO_4 : 345 nm (Schulter) ($\log \epsilon$ 3,50); 315 nm ($\log \epsilon$ 3,82); 241 nm ($\log \epsilon$ 4,31).

Die IR-Spektren der auf unterschiedlichem Wege erhaltenen Proben der Verbindung waren identisch.

Mononatriumsalz der 8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure

12,06 g (0,05 Mol) 8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure wurden in 25,0 ml heißer 2 n NaOH (0,05 Mol) gelöst. Die auskristallisierten, tiefdunkelroten, würflichen Kristalle wurden vorsichtig mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 8,7 g (58% d. Th.).

$\text{NaC}_9\text{H}_6\text{NO}_3\text{S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (299,3)

ber.: bromatom. 80,28; H_2O 12,04; C 36,12; H 3,37; N 4,68;

gef.: bromatom. 80,14; H_2O 12,06; C 36,14; H 3,40; N 4,65.

Spektrum in Phosphat-Puffer (pH = 5): 454 nm ($\log \epsilon$ 3,56); 322 nm ($\log \epsilon$ 3,34); 278 nm ($\log \epsilon$ 4,42).

Dinatriumsalz der 8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure

In siedender Natronlauge aus 9,6 g NaOH (0,24 Mol) und 100 ml Wasser wurden 9,6 g (0,04 Mol) 8-Mercaptochinolin-5-sulfonsäure gelöst. Die auskristallisierten, schwefelgelben Würfel wurden mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 8,3 g (62% d. Th.).

$\text{Na}_2\text{C}_9\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (339,3)

ber.: bromatom. 70,52; H_2O 15,93; C 31,86; H 3,27; N 4,13;

gef.: bromatom. 70,37; H_2O 15,83; C 31,90; H 3,40; N 4,21.

Spektrum in n/10 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{OH}$: 382 nm ($\log \epsilon$ 3,92); 318 nm (Schulter); ($\log \epsilon$ 3,22); 266 nm ($\log \epsilon$ 4,37).

8-Methylmercaptochinolin

Die Darstellung dieser Verbindung ist in der Literatur²¹⁾²⁰⁾ öfter beschrieben worden. Wir gewannen die Substanz beim Schütteln der filtrierten, natronalkalischen Lösung (65 g

²⁰⁾ A. ALBERT u. G. B. BARLIN, J. chem. Soc. (London) 1959, 2384.

²¹⁾ E. P. TAYLOR, J. chem. Soc. (London) 1951, 1150; R. PONCI u. F. GIALDI, Farmaco (Pavia), Ed. sci. 12, 194 (1957); G. BUCHMANN u. R. SCHMUCK, J. prakt. Chem. 17, 314 (1962).

NaOH, 21 Wasser) von 8-Mercaptochinoliniumhexachlorostannat (65 g) mit Dimethylsulfat (25 ml). Das mit Wasser gründlich gewaschene und getrocknete Rohprodukt wurde zweimal aus Benzin (Kp. 60–80°) umkristallisiert. Farblose Nadeln, Fp. 85°C.

Ausbeute: 25 g (72% d. Th.).

$C_{10}H_9NS$ (175,2)

ber.: bromatom. 100,0; C 68,54; H 5,18; N 7,99;

gef.: bromatom. 100,1; C 68,47; H 5,55; N 7,99.

Das UV-Absorptionsspektrum ist ebenfalls bereits bekannt²⁰⁾¹²⁾. In Tab. 2 sind unsere eigenen Meßwerte angegeben, die von den durch A. ALBERT u. G. BARLIN²⁰⁾ publizierten Werten hinsichtlich der Lage der Maxima etwas abweichen.

Spektrum in n/100 NaOH: 327 nm (log ϵ 3,63); 248 nm (log ϵ 4,32);

in n/10 H_2SO_4 : 350 nm (Schulter) (log ϵ 3,18); 312 nm (log ϵ 3,62);
256 nm (log ϵ 4,11); 239 nm (log ϵ 4,18).

8-Methylmercaptochinolin-5-sulfonsäure aus 8-Methylmercaptochinolin

Unter intensivem Rühren und Kühlen mit Eis-Kochsalz trägt man in kleinen Portionen im Laufe von 2 bis 3 Stunden 35 g (0,2 Mol) 8-Methylmercaptochinolin in 100 ml 20proz. Oleum so ein, daß die Temperatur möglichst unter +5°C bleibt. Danach wird bei Raumtemperatur weitergerührt, bis in einer Probe kein unsulfuriertes 8-Methylmercaptochinolin mehr nachweisbar ist (Ausbleiben einer Trübung beim Alkalisieren), was gewöhnlich schon nach 2 Stunden der Fall ist. Nun gießt man das grün fluoreszierende Reaktionsgut zu einem Gemisch aus 400 g Eis und 100 ml Wasser, wobei sich sehr feine, gelbe Nadelchen abscheiden. Sie werden erst mit Wasser, dann mit Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet: 46 g (84% d. Th.). Schöne zitronengelbe Nadeln erhält man beim Umkristallisieren aus Wasser (500 ml für das gesamte Rohprodukt).

Ausbeute nach Umkristallisieren: 41,5 g (75% d. Th.).

$C_{10}H_9NO_3S_2 \cdot H_2O$ (273,3)

ber.: bromatom. 93,41; H_2O 6,59; C 43,94; H 4,06; N 5,13;

gef.: bromatom. 93,42; H_2O 6,57; C 43,97; H 4,09; N 5,17.

Spektrum in n/10 H_2SO_4 : 365 nm (log ϵ 3,43); 320 nm (log ϵ 3,62); 255 nm (log ϵ 4,23).

Natriumsalz der 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfonsäure

10,9 g (0,04 Mol) 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfonsäure und 1,6 g (0,04 Mol) NaOH wurden in 150 ml siedendem Wasser gelöst. Die farblosen Säulen wurden mit Wasser und Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 7,2 g (63% d. Th.).

$NaC_{10}H_9NO_3S_2 \cdot 0,5 H_2O$ (286,3)

ber.: bromatom. 88,82; H_2O 3,15; C 41,95; H 3,17; N 4,89;

gef.: bromatom. 88,69; H_2O 3,06; C 41,61; H 3,34; N 4,88.

Spektrum in n/100 $[(C_2H_5)_4N]OH$: 339 nm (log ϵ 3,90); 252 nm (log ϵ 4,35).

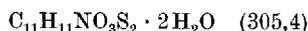
8-Dimethylsulfoniumchinolin-5-sulfonat und 8,8'-Dichinolydisulfid-5,5'-disulfonsäure durch Sekundärreaktion beim Sulfurieren von 8-Methylmercaptochinolin

Wurde die Temperatur beim Eintragen des 8-Methylmercaptochinolins in das Oleum nicht kontrolliert, so daß sie höher als vorstehend angegeben steigen konnte, dann kam es zu Sekundärreaktionen, wobei sich SO_2 entwickelte und die Fluoreszenz nachließ.

In einem Falle (a) wurden aus 70 g (0,4 Mol) 8-Methylmercaptochinolin nur 38,5 g (35% d. Th.) rohe (und daraus 23 g (21% d. Th.) reine) 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfonsäure als Sofortabscheidung erhalten. Aus der Mutterlauge kristallisierten im Laufe von 4 Wochen 37,5 g derbe, eigelbe Kristalle. Durch fraktionierte Kristallisation derselben (aus Wasser) und anschließend wiederholtes Umkristallisieren der schwerer und leichter löslichen Anteile (aus Wasser) konnten 11 g 8,8'-Dichinolydisulfid-5,5'-disulfonsäure sowie 2 g 8-Dimethylsulfoniumchinolin-5-sulfonat isoliert werden.

In einem anderen Fall (b) ergab sich bei Einsatz von 87,5 g (0,5 Mol) 8-Methylmercaptochinolin zunächst gar keine Substanzabscheidung. Im Laufe mehrerer Wochen wurden vier Fraktionen (I 13,6 g, II 20,3 g, III 22,3 g, IV 20,9 g) gelber, inhomogen kristalliner Produkte gewonnen, sowie nach Abkalken der Schwefelsäure und Ansäuern der Calciumsalzlösung mit Salzsäure ein weiterer Anteil (V 31 g). Aus I wurden nach zweimaligem Umkristallisieren 6,15 g 8-Dimethylsulfoniumchinolin-5-sulfonat sowie aus II nach gleicher Behandlung 5 g 8,8'-Dichinolydisulfid-5,5'-disulfonsäure isoliert, während aus 50 g der vereinten Fraktionen III, IV und V nach Kochen mit 500 ml 2proz. Natronlauge, Ansäuern mit 20 ml konz. Salzsäure und wiederholtem Umkristallisieren aus Wasser 28 g reine 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfonsäure erhalten wurden.

8-Dimethylsulfoniumchinolin-5-sulfonat:



ber.: bromatom. 83,28; H_2O 11,80; C 43,26; H 4,95; N 4,59;

für (a) gef.: bromatom. 82,08; C 42,81; H 5,10; N 4,67,

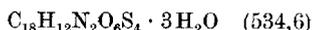
für (b) gef.: bromatom. 80,73; H_2O 11,16; C 43,50; H 4,71; N 4,70.

Spektrum in H_2O : 319 nm ($\log \epsilon$ 3,71); 305 nm ($\log \epsilon$ 3,73); 282 nm ($\log \epsilon$ 3,99);

in n/10 H_2SO_4 : 318 nm ($\log \epsilon$ 3,71); 305 nm ($\log \epsilon$ 3,73); 282 nm ($\log \epsilon$ 3,99);

in 1t. n H_2SO_4 : 318 nm ($\log \epsilon$ 4,02); 307 nm ($\log \epsilon$ 4,02).

8,8'-Dichinolydisulfid-5,5'-disulfonsäure:



ber.: bromatom. 89,89; H_2O 10,11; C 40,44; H 3,39; N 5,24;

für (a) gef.: bromatom. 90,05; H_2O 10,07; C 40,51; H 3,27; N 5,21;

für (b) gef.: bromatom. 89,83; H_2O 10,12; C 40,01; H 3,12; N 5,17.

8-Methylmercaptochinolin-5-sulfochlorid

5,5 g (0,02 Mol) 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfonsäure wurden in 50 ml SOCl_2 und 1 ml Dimethylformamid am Rückfluß gekocht, bis eine klare Lösung entstanden war. Danach wurde das SOCl_2 im Vakuum abdestilliert, und der gelbe, gepulverte Rückstand zur Zersetzung des als Halogenüberträger wirksamen Dimethylformamid-Thionylechlorid-Adduktes in verdünnte Natronlauge eingetragen. Das gründlich mit Wasser gewaschene Sulfo-

chlorid wurde im Vakuum über H_2SO_4 und KOH getrocknet. Für die Weiterverarbeitung war das Rohprodukt genügend rein. Ausbeute: 5,1 g (93% d. Th.).

Aus Ligroin kristallisierte es entweder in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen oder in Nadeln. Fp. 152 °C.



ber.: bromatom. 100,0; C 43,87; H 2,95; N 5,12;

gef.: bromatom. 100,4; C 43,77; H 3,17; N 5,10.

8-Methylmercaptochinolin-5-sulfonamide

Die Sulfonamide wurden nach folgender allgemeiner Vorschrift dargestellt: 1 g 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfochlorid wurde in 100 ml 1proz. Natronlauge mit einem Überschuß an Amin am Rückfluß gekocht (beim Diäthylamin 30 Minuten, bei den primären Aminen, bis eine klare Lösung vorlag). Nach Vertreiben des überschüssigen Amins wurde mit 2 ml konz. Salzsäure angesäuert und mit etwas NaHCO_3 neutralisiert (das in Natronlauge unlösliche Diäthylsulfamid konnte sofort abgesaugt werden). Die Abscheidungen wurden mit Wasser gewaschen und bis zur Konstanz des Schmelzpunktes umkristallisiert. Ausgehend von 8-Chlorchinolin-5-sulfonsäure wurden die Präparate mit (a), von 8,8'-Dichinolyldisulfid mit (b) sowie von 8-Methylmercaptochinolin mit (c) bezeichnet. Bezüglich weiterer präparativer Angaben und der analytischen Daten vergleiche Tab. 3.

5,8-Dimethylmercaptochinolin

Die gelbe Lösung von 1,37 g (0,005 Mol) 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfochlorid in 10 ml konz. Salzsäure wurde mit einer Lösung von 3,5 g (reichlich 0,015 Mol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 5 ml konz. Salzsäure vereinigt. Unter Selbsterwärmung und Farbvertiefung erfolgte die Reduktion der Sulfochloridgruppe. Es schied sich ein ziegelrotes, feinkristallines Produkt ab, das mit halbkonz. Salzsäure gewaschen und im Vakuum über KOH getrocknet wurde (1,6g). Durch Hinzufügen von 1,6 g NaOH und portionsweise Zugabe von insgesamt 30 ml Wasser wurde dieses Produkt aufgeschlossen. Beim Schütteln der filtrierten, gelben Mercaptidlösung mit einigen Tropfen Dimethylsulfat fiel das 5,8-Dimethylmercaptochinolin als gelber, pulveriger Körper aus, der mit viel Wasser gewaschen und wiederholt aus Methanol umkristallisiert wurde.

Ausbeute 0,50 g (45% d. Th.).

Die Bezeichnung der Substanzen aus den drei verschiedenen Präparationsgängen entspricht der, welche bei den Sulfonamiden benutzt wurde. Vom Präparat (a) reichte das Material nur für die Schmelzpunktsbestimmung. Die IR-Spektren der Präparate (b) und (c) waren identisch.



ber.: bromatom. 100,0; C 59,69; H 5,01; N 6,33;

gef. (b): bromatom. 99,9; C 59,35; H 5,05; N 6,35; Fp. 132,5—133,5 °C;

(c): bromatom. 100,8; C 60,06; H 5,39; N 6,39; Fp. 132 —132,5 °C;

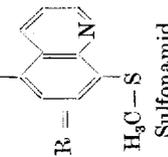
(a): Fp. 132 —132,5 °C.

Spektrum in n/1000 NaOH : 359 nm ($\log \epsilon$ 3,78); 256 nm ($\log \epsilon$ 4,38);

in n/10 H_2SO_4 : 416 nm ($\log \epsilon$ 3,58); 315 nm ($\log \epsilon$ 3,22);

269 nm ($\log \epsilon$ 4,43).

Tabelle 3
Präparative und analytische Daten einiger 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfonamide

 $R =$ H_3C-S Sulfonamid	eingesetzte Aninmenge	umkristallisiert aus	Farbe und Kristallform	Ausbeute g %	Analysen				Schmelzpunkt °C
					ber.: gef.:	bromat.	C	H	
$R-SO_2N(C_2H_5)_2$	2 ml HN $\begin{matrix} C_2H_5 \\ \diagdown \\ C_2H_5 \end{matrix}$	Benzin Kp. 90—100 °C	farblose nadel-	0,70	ber.: 100,0	54,17	5,85	9,03	133,5—134,5
			förmige Kristalle		gef.: 99,8	54,18	5,95	9,04	
$R-SO_2NHC_2H_5$	5 ml 30proz. $C_2H_5NH_2$	CH_3OH	farblos	0,40	ber.: 51,04	51,04	5,00	9,92	189—190
					gef.: 51,17	51,17	5,13	9,90	
$R-SO_2NHCH_3$	5 ml 30proz. CH_3NH_2	CH_3OH	farblose Nadeln	0,55	ber.: 100,0	49,23	4,51	10,44	182—183 182,5—183,5 184
					gef.: (a) 49,49	49,49	4,72	10,34	
					(b) 49,02	49,02	4,42	10,36	
					(c) 99,3	49,08	4,40	10,33	
$R-SO_2NHC_3H_7$	2 ml Anilin	CH_3OH	gelbstichige,	0,35	ber.: 58,16	58,16	4,27	8,48	178—179,5 179—180
			derbe Kristalle		gef.: (a) 57,87	57,87	4,61	8,43	
					(c) 58,41	58,41	4,37	8,53	

Chinolin-5,8-disulfonsäure

5,35 g (0,01 Mol) 8,8'-Dichinolyldisulfid-5,5'-disulfonsäure-Trihydrat und 3 ml Brom wurden in 100 ml Wasser am Rückfluß gekocht, bis eine klare Lösung entstanden war. Dann wurde zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde nach Stehen über KOH in 100 ml Wasser gelöst, die Lösung mit Aktivkohle entfärbt, filtriert und bis zum Auftreten einer Kristallhaut eingengt. Die feinen, weißen, hygroskopischen Kristalle wurden im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet.

Ausbeute: 4,15 g (64% d. Th.).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_6\text{S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (325,3)

ber.: alkalimetr. 88,92; C 33,23; H 3,41; N 4,31;

gef.: alkalimetr. 89,50; C 33,06; H 3,74; N 4,16.

Dinatriumsalz der Chinolin-5,8-disulfonsäure

Wie bei der Präparation der Säure beschrieben, wurden 0,01 Mol Disulfid-Disulfonsäure mit Brom oxydiert. Nach Verkochen des Bromüberschusses wurde mit Aktivkohle entfärbt und mit 6 g NaOH (in 20 ml Wasser) alkalisch gemacht. Dann wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Beim Abkühlen vermehrte sich die Abscheidung feiner, weißer Nadeln stark. Diese wurden vorsichtig mit Wasser sowie mit Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 5,0 g (69% d. Th.).

$\text{Na}_2\text{C}_9\text{H}_5\text{NO}_6\text{S}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (360,3)

ber.: H_2O 7,50; C 30,00; H 2,24; N 3,89;

gef.: H_2O 7,51; C 30,17; H 2,51; N 3,82.

8-Methylsulfinylechinolin-5-sulfonsäure

2,75 g (0,01 Mol) 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfonsäure und 1,5 ml 26proz. H_2O_2 wurden in 50 ml Eisessig zum Sieden erhitzt. Das bereits aus der siedenden Lösung abgeschiedene Rohprodukt wurde mit Aceton gewaschen und aus Wasser (8 ml) umkristallisiert. Die farblosen Kristalle wurden an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 0,90 g (33% d. Th.).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4\text{S}_2$ (271,3)

ber.: alkalimetr. 100,0; C 44,27; H 3,34; N 5,16;

gef.: alkalimetr. 99,9; C 44,36; H 3,24; N 5,27.

8-Methylsulfonylechinolin-5-sulfonsäure

2,75 g (0,01 Mol) 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfonsäure und 5 ml 26proz. H_2O_2 in 50 ml Eisessig ergaben beim Kochen eine farblose Lösung, aus der sich schon in der Hitze farblose Kristalle abschieden. Diese wurden aus 50 ml Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 1,5 g (52% d. Th.).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_5\text{S}_2$ (287,3)

ber.: alkalimetr. 100,0; C 41,80; H 3,16; N 4,88;

gef.: alkalimetr. 100,5; C 42,02; H 3,21; N 4,93.

Spektrum in $n/100$ [$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$]OH: 319 nm ($\log \epsilon$ 3,73); 306 nm ($\log \epsilon$ 3,73);
281 nm ($\log \epsilon$ 4,01);

in n/10 H ₂ SO ₄ :	318 nm (log ϵ 3,76); 306 nm (log ϵ 3,76); 281 nm (log ϵ 4,00);
in 10 n H ₂ SO ₄ :	317 nm (log ϵ 4,11); 307 nm (log ϵ 4,10); 228 nm (log ϵ 4,39).

Im IR-Spektrum wurden die charakteristischen Frequenzen der Sulfonylgruppe ν_{as} . SO bei 1320 cm⁻¹ und ν_{sym} . SO bei 1140 cm⁻¹ gefunden.

8-Methylsulfonylchinolin

R. PONCI u. F. GIALDI²²⁾ haben die Darstellung dieser Substanz bereits beschrieben (Fp. 138–139 °C). Wir oxydierten 8-Methylmercaptochinolin mit überschüssigem 30proz. Wasserstoffperoxyd und erhielten nach wiederholter Umkristallisation aus Wasser farblose Blättchen vom Fp. 136–37 °C.

C₁₀H₉NO₂S (207,2)

ber.: C 57,95; H 4,38; N 6,76;

gef.- C 57,99; H 4,08; N 6,76.

Spektrum in H₂O: 314 nm (log ϵ 3,72); 301 nm (log ϵ 3,70); 277 nm (log ϵ 3,80);
in n/10 H₂SO₄: 313 nm (log ϵ 3,88); 302 nm (log ϵ 3,88).

Im IR-Spektrum traten die charakteristischen Frequenzen der Sulfonylgruppe ν_{as} . SO bei 1310 cm⁻¹ und ν_{sym} . SO bei 1140 cm⁻¹ als sehr starke Banden auf.

Es sei auch an dieser Stelle Herrn Dipl.-Phys. Dr. R. KÜHMSTEDT und Frau S. LINKE, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena, für die Aufnahmen der IR-Spektren herzlich gedankt.

Frau J. THOMAS danken wir für ihre tatkräftige Mitarbeit auf dem präparativen Gebiet und für viele, sorgfältig durchgeführte Analysen.

²²⁾ R. PONCI u. F. GIALDI, *Farmaco* (Pavia), *Ed. sci.* **12**, 370 (1957).

Jena, Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität und Forschungsstelle für Komplexchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Forschungsgemeinschaft.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Januar 1965.