

Darstellung und Eigenschaften der 8-Chinolylmercaptomethansulfonsäure

Von K.-H. VOGT und FR. HEIN

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Es wird über die Darstellung des Natriumsalzes der 8-Chinolylmercaptomethansulfonsäure aus Natrium-8-mercaptochinolinat und Natriumchlormethansulfonat in Dimethylformamid sowie über die Gewinnung der freien Säure berichtet.

Nach H. J. BARBER, H. J. COTTRELL, R. F. FULLER und M. B. GREEN¹⁾ lassen sich Natrium-arylmercaptomethansulfonate durch Umsetzen von Thiophenolen mit Natriumchlormethansulfonat in einer äquimolaren Menge 50proz. Natronlauge bei 170–190 °C gewinnen. Wir fanden, daß diese Reaktion in siedendem DMFA (Dimethylformamid) glatter abläuft und hierbei bedeutend weniger braune Zersetzungsprodukte gebildet werden. Da das entstehende NaCl in DMFA wenig löslich ist und so leicht weitgehend von dem gelösten Reaktionsprodukt abgetrennt werden kann, gelingt es, das Natrium-8-chinolylmercaptomethansulfonat aus Natrium-8-mercaptochinolinat und Natriumchlormethansulfonat in guter Ausbeute bequem rein darzustellen. Die Verbindung kristallisiert aus Wasser als Monohydrat in feinen, farblosen Blättchen, die in Wasser und DMFA sehr leicht löslich sind. Besonders die DMFA-Lösung fluoresziert blau. In der Abb. 1 ist das UV-Absorptionsspektrum des Natriumsalzes in Wasser wiedergegeben. Die

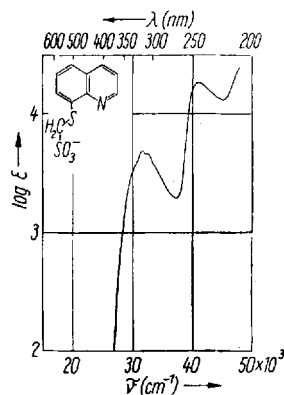


Abb. 1. UV-Absorptionsspektrum des Natrium-8-chinolylmercaptomethansulfonats in Wasser

¹⁾ H. J. BARBER, H. J. COTTRELL, R. F. FULLER u. M. B. GREEN, J. Appl. Chem. **3**, 253 (1953).

1L_a -Bande [Bezeichnungsweise von J. R. PLATT²⁾] ist hier nicht so stark bathochrom verschoben wie beim 8-Methylmercaptochinolin oder beim 8-Methylmercaptochinolin-5-sulfonation³⁾ und tritt deswegen sowie auch wegen einer Intensitätsminderung nur als Schulter der 1L_b -Bande (λ_{\max} 317 nm) auf. Die induktive Wirkung der an die Methylengruppe gebundenen Sulfonatgruppe führt also zu einer Abschwächung der n- π -Konjugation.

Durch Einwirken einer stöchiometrischen Menge Salzsäure auf das Natriumsalz erhält man die 8-Chinolymercaptomethansulfonsäure, die mit 1,5 Mol Wasser in schwach grünlichgelben Quadern kristallisiert und als inneres Chinoliniumsalz vorliegt. Das geht sowohl aus der Farbe als auch aus dem IR-Spektrum hervor, denn man findet die Banden der Sulfonatgruppe, des protonisierten Chinolinringes und der NH-Valenzschwingung; die letztere ist infolge Wasserstoffbrückenbindung verschoben und sehr breit. Zum Vergleich sind die Banden des Natriumsalzes angegeben (alle in cm^{-1}).

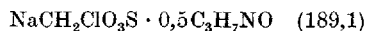
ν_s -SO	ν_{as} -SO	Ringstretschwingungen im Gebiet 1500—1640 cm^{-1}				ν -NH
Säure: 1041 st.	1215 s. st.	1554 st.	1603 st.	1634 st.	etwa 2800 st., s. b.	
Na-Salz: 1060 st.	1225 s. st.	1499 st.	1567 s.	1601 m. 1613 s.		

(s. st. = sehr stark, st. = stark, m. = mittel, s. = schwach, s. b. = sehr breit)

Beschreibung der Versuche

Dimethylformamidsolvat des Natrium-chlormethansulfonats

Das Natrium-chlormethansulfonat wurde nach Literaturangaben⁴⁾ hergestellt. Dazu wurde das in salzsaurer Lösung aus Formaldehyd und H_2S erhaltene Trithian⁵⁾ in wäßriger Essigsäure zu $\text{ClCH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ chloriert⁶⁾ und das destillierte Sulfochlorid mit Natronlauge hydrolysiert. Für die Reinigung des Rohproduktes ist DMFA geeigneter als Wasser oder Äthanol. Aus diesem Lösungsmittel kristallisiert das Salz in farblosen Schuppen, die auf 1 Mol Salz 0,5 Mol DMFA enthalten, welches sie recht leicht abgeben.



ber.: DMFA 19,33; C 15,88; H 2,93; N 3,70;

gef.: DMFA 18,84; C 15,85; H 2,94; N (3,17).

²⁾ J. R. PLATT, J. chem. Physics **17**, 484 (1949).

³⁾ K.-H. VOGT u. F. HEIN, J. prakt. Chem. **31**, 240 (1966).

⁴⁾ T. B. JOHNSON u. I. B. DOUGLAS, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1571 (1941).

⁵⁾ R. W. BOST u. E. W. CONSTABLE, Organic Syntheses, Coll. Vol. **2**, 610 (1943).

⁶⁾ S. W. LEE u. G. DOUGHERTY, J. org. Chemistry **5**, 81 (1940).

Natrium-8-chinolymercaptomethansulfonat

Eine Lösung von 20 g Natriumchlormethansulfonat · 0,5 DMFA und 26 g Natrium-8-mercaptochinolinat-Dihydrat in 100 ml DMFA wurde 6 Stunden lang am Rückfluß im Sieden gehalten. Nach Absaugen vom ausgeschiedenen NaCl wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in 200 ml Wasser aufgenommen und zur Oxydation des überschüssigen 8-Mercaptochinolinats Luft durch die Lösung gesaugt. Die vom 8,8'-Dichinolydisulfid abfiltrierte Lösung wurde mit Aktivkohle behandelt und das Filtrat weitgehend auf dem Wasserbad eingedampft. Beim Erkalten entstand ein Kristallkuchen, der zerdrückt und durch scharfes Absaugen von der Mutterlauge befreit wurde. Die feinen, weißen Blättchen wurden mehrfach mit Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet. Aus der Mutterlauge ließ sich durch weiteres Einengen und Anrühren des Kristallbreies mit Aceton eine zweite Fraktion gewinnen.

Gesamtausbeute: 26,4 g (84% d. Th.).

$\text{NaC}_{10}\text{H}_8\text{NO}_3\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (295,3)

ber.: H_2O 6,10; C 40,67; H 3,41; N 4,74;

gef.: H_2O 6,08; C 40,59; H 3,36; N 4,76.

UV-Spektrum in H_2O :

327 nm (Schulter) ($\log \epsilon$ 3,59); 317 nm ($\log \epsilon$ 3,69);

310 nm ($\log \epsilon$ 3,66); 245 nm ($\log \epsilon$ 4,26).

8-Chinolymercaptomethansulfonsäure

Aus einer mit 4 ml konz. Salzsäure versetzten Lösung von 15 g Natrium-8-chinolymercaptomethansulfonat · H_2O in 25 ml Wasser kristallisierten allmählich schwach grünlichgelbe Quadern, die vorsichtig mit Wasser sowie mit Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

Ausbeute: 8,6 g (60% d. Th.).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_3\text{S}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (282,3)

ber.: alkalimetr. 90,43; H_2O 9,57; C 42,54; H 4,28; N 4,96;

gef.: alkalimetr. 90,50; H_2O 9,58; C 42,78; H 4,33; N 4,91.

Für die IR-Aufnahmen danken wir Herrn Dipl.-Phys. Dr. R. KÜHMSTEDT, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena. Für experimentelle Mitarbeit sei Frau J. THOMAS gedankt.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 26. März 1965.