

Über die Einwirkungen von Schwefelsäure auf Chinolin.

Von Georg v. Georgievics.

(Aus dem Laboratorium des Professors Skraup an der Wiener Handelsakademie.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1887.)

Schon Lubavin¹ hat durch Erhitzen von Chinolin mit rauchender Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur eine Chinolinsulfosäure dargestellt.

Die Reaction ist von La Coste², sowie von Bedall und O. Fischer³ genauer untersucht worden; durch Überführung der Sulfosäure in das Cyanid kamen die genannten Forscher zu dem Resultat, dass sie nicht einheitlich, sondern ein Gemisch zweier isomerer Säuren ist, von denen die eine Orthoverbindung, die zweite ein sogenanntes Metaderivat sei.

Auch fanden sie, dass der Verlauf der Sulfonirung von der Temperatur insofern auch abhängt, dass bei 100° fast ausschliesslich Orthoverbindung bei 140—150° mehr von der Metasäure entsteht. Die erste Verbindung, ist darnach die labilere und geht bei erhöhter Temperatur in die zweite, stabilere über.

Es schien nicht ohne Interesse, das Chinolin anstatt mit rauchender, mit gewöhnlicher Schwefelsäure zu sulfoniren und die Reaction bei sehr hoher Temperatur zu vollziehen. In dieser Richtung ausgeführte Versuche führten zu einem ziemlich überraschenden Resultat.

Ein Theil ganz reines synthetisches Chinolin wird mit der siebenfachen Menge englischer Schwefelsäure durch 8 Stunden auf 300° erhitzt.

Beim Einwerfen der abgekühlten Reactionsmasse in Wasser tritt völlige Lösung ein, aus welcher nun der grösste Theil der

¹ Liebig's Annalen. 155. 213.

² Ber. XV, 196.

³ Ebend. XV, 683.

Schwefelsäure mit Ätzbaryt ausgefällt wird. Filtrat und Waschwasser vom abgeschiedenen Baryumsulfat stark concentrirt scheiden nach einigem Stehen den grössten Theil der entstandenen Sulfonsäure ab; die Mutterlauge wird nun wieder durch Ausfällen mit Ätzbaryt von der Hauptmenge der Schwefelsäure befreit und gibt dann eine zweite Krystallisation derselben Sulfonsäure, schliesslich wird durch theilweises Neutralisiren mit Ammoniak ein weiterer Antheil erhalten.

Die Ausbeute beträgt etwa 60 Procent der theoretischen, mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser liefert die Substanz vollständig farblos.

Sie ist Parachinolinsulfonsäure, wie nachstehende Versuche zeigen.

0·22 Grm. Trockensubstanz gaben 0·4147 Grm. CO₂ und 0·0634 Grm. H₂O

Berechnet für		Gefunden	
$C_9H_7NSO_3$			
C	51·41 Procent	51·67	Procent
H	3·20 „	3·35	„

0·1104 Grm. des bei 120° getrockneten Barytsalzes gaben 0·0464 Grm. BaSO₄.

Berechnet für		Gefunden	
$(C_9H_6NSO_3)_2Ba$			
Ba	24·77 Procent	24·71	Procent

Die Sulfonsäure geht in Form des Barytsalzes mit Cyankalium destillirt in ein festes Nitril über, das den Schmelzpunkt 131 hat, sich in Salzsäure mit rother Farbe löst, daher Paracyanchinolin¹ ist.

Dieses mit concentrirter Salzsäure verseift, liefert eine Monocarbonsäure des Chinolins, die zwischen 280—290° schmilzt, in Wasser sehr schwer löslich ist und deren Ammonsalz mit Chlorbaryum fast augenblicklich eine weisse krystallinische Fällung, mit Chlorcalcium aber erst nach längerer Zeit liefert, mit Kupferacetat einen grünlichblauen Niederschlag gibt, desshalb Parachinolinbenzcarbonsäure² ist.

Beim Schmelzen der Sulfonsäure mit Ätzkali tritt schon bei 135° Reaction ein, die aber erst bei 180° zu Ende geführt werden kann.

¹ Fischer und Willmack, Ber. XVII, 400.

² Skraup, Monatshefte f. Chem. II, 526.

Die von Bedall und Fischer¹ empfohlenen Verhältnisse sind hier nicht anwendbar, da wenn sie eingehalten werden, fast kein Chinophenol entsteht, man erhält es aber in reichlicher Menge, wenn mit der achtfachen Menge Ätzkali erhitzt, die oben angegebene Temperatur eingehalten und nach dem Lösen in Wasser und genauem Neutralisiren mit Schwefelsäure mit Äther ausgeschüttelt wird.

Das so erhaltene Phenol zeigte den Schmelzpunkt 193.

0.1739 derselben lieferten 0.4767 Grm. CO₂ und 0.0758 Grm. H₂O.

	Berechnet für <u>C₉H₇NO</u>	Gefunden
C	74.66	74.48
H	4.84	4.83

Es ist demnach *p*-Oxychinolin und liefert es auch mit Kupferacetat die charakteristische violette Fällung.

Aus alledem geht hervor, dass beim Erhitzen von Chinolin mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf 300° in sehr guter Ausbente Parachinolinsulfosäure entsteht. Bei dieser Temperatur konnte eine isomere Sulfosäure nicht beobachtet werden, nach dem Erhitzen auf bloss 250° aber enthielt das Reactionsproduct auch Orthochinolinsulfosäure, da in der Kalischmelze Orthooxychinolin nachweisbar ist.

Die Beobachtung von Bedall und Fischer über die Umlagerung der Chinolinsulfosäure erhält durch meine Versuche Bestätigung und Erweiterung. Ob unter den von mir eingehaltenen Bedingungen nicht auch kleine Mengen von Meta-Chinolinsulfosäure entstehen, vermag ich nicht zu entscheiden, jedenfalls ist es sehr wahrscheinlich, dass von den bekannten Chinolinbenzulfosäuren die Orthoverbindung die unbeständigste, die Paraverbindung die stabilste ist.

Die Thatsache, dass bei der Sulfonirung des Chinolins die Parastellung des Benzolrings besetzbar ist, hat desshalb einige Bedeutung, weil die Nitrirung bloss das Ortho und Anaderivat liefert.

¹ Ber. XIV, 442.