

Über einige Derivate des α -Phenylchinolins. II.

von

Dr. Ernst Murmann, Pilsen.

(Vorgelegt in der Sitzung am 27. Oktober 1910.)

Wie in meiner ersten Abhandlung¹ bereits erwähnt ist, entstehen durch die Einwirkung eines Gemisches von Pyroschwefelsäure mit konzentrierter Schwefelsäure auf α -Phenylchinolin, sobald von ersterer mehr angewendet wird, als zur Darstellung der Monosulfosäuren erforderlich ist, in steigender Menge Disulfosäuren. Wendet man auf 10 g der genannten Base 40 g der käuflichen Pyroschwefelsäure an, so resultieren bloß Disulfosäuren.²

Zur Darstellung dieser letzteren werden also in einem bedeckten Becherglase 10 g wohlgetrocknetes α -Phenylchinolin mit 40 g Pyroschwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der sofort entstehenden Reaktion erhitzt. Die Operation ist dann beendet, wenn nach etwa einstündigem Erhitzen ein Tropfen der Masse mit 5 Tropfen Wasser verdünnt, weder Krystalle ausscheidet (Monosulfosäuren) noch auch die Lösung durch Ammoniak getrübt wird (α -Phenylchinolin). Dann wird die Masse in 150 cm^3 Wasser gegossen. Etwa in geringen Mengen noch vorhandene Monosulfosäure scheidet sich nach eintägigem Stehen in Krystallen ab. Die Lösung wird dann mit mehreren Litern Wasser verdünnt, erhitzt, mit Kohle entfärbt, dann siedend heiß mit der zur Neutralisation nötigen Menge

¹ Monatshefte für Chemie, 1892, 58.

² Monatshefte für Chemie, 1892, 72.

Bariumcarbonat versetzt, filtriert und eingedampft, bis sich Krystalle auszuschcheiden beginnen. Nach dem Erkalten saugt man die Krystalle (*A*) ab und dampft die Mutterlauge wieder ein, läßt wieder krystallisieren und wiederholt diese Operationen so oft, bis nach längerem Stehen keine Ausscheidung von Krystallen mehr eintritt und die Mutterlauge dünne Sirupkonsistenz angenommen hat (*B*).

Aus mehreren Versuchen konnte ich berechnen, daß ziemlich genau ein Drittel der angewandten Base in das Sulfosalz (*A*) verwandelt war.

A. Die reinsten Partien der aus (*A*) durch Umkrystallisieren gewonnenen Substanz stellen kleine, fast weiße, aus langen, platten Nadeln bestehende kugelförmige Drusen dar. Sie sind das Bariumsalz der Disulfosäure und enthalten 6 Moleküle Krystallwasser, das beim Erhitzen auf 210° C. entweicht.

0·3275 *g* bei 210° C. getrocknete Substanz lieferte 0·4354 *g* CO₂ und 0·0544 *g* H₂O.

0·6154 *g* lieferten bei 762 *mm* B. und 17° T. 16·3 *cm*³ N.

0·4622 *g* lieferten 0·2150 *g* BaSO₄ und 0·2660 *g* lieferten 0·1232 *g* BaSO₄.

Daher gefunden:

C = 36·26, H = 1·84, N = 3·09, Ba = 27·32, 27·210/0.

Berechnet für C₁₅H₉NS₂O₆Ba:

C = 36·01, H = 1·80, N = 2·80, Ba = 27·370/0.

0·5684 *g* verlor bei 210° C. 0·1062 *g* H₂O = 18·690/0.

0·3461 *g* verlor im Exsikkator während mehrerer Wochen bis 0·0567 *g* (entsprechend 5 Molekülen), beim Erhitzen auf 210° C. 0·0634 *g* H₂O = 18·320/0.

0·3290 *g* verlor bei 100 bis 120° C. 0·0588 *g* (5 Moleküle), bei 210° C. 0·0630 *g* H₂O = 19·140/0.

Berechnet für C₁₅H₉NS₂O₆Ba·6H₂O = 17·770/0 H₂O.

Das Kalksalz wurde aus ziemlich konzentrierter Lösung des Barytsalzes durch Versetzen mit Chlorcalciumlösung und Erkaltenlassen gewonnen. Es stellt lange, feine, schwefelgelbe Nadeln dar, die sich zu Bündeln zusammenlagern. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, mäßig leicht in kochendem, und durch sein Aussehen sehr charakteristisch.

0·5448 g bei 180° C. getrocknetes Salz gab 0·0757 g CaO = 9·92%.

Berechnet für $C_{15}H_9NS_2O_6Ca$ 9·90%.

0·6967 g lufttrockenes Salz verlor im Exsikkator 0·0460 g = 6·6% =

$1\frac{1}{2}$ Moleküle, bei 100° C. 0·1224 g = 17·6% = $4\frac{1}{2}$ Moleküle, bei

180° 0·1519 g = 21·8% = 6 Moleküle.

Berechnet für $C_{15}H_9NS_2O_6Ca \cdot 6H_2O$ 6·3, beziehungsweise 16·7, beziehungsweise 21·1%.

Das Zinksalz wurde aus 2 g des Bariumsalzes der Säure (A) durch Lösen desselben in etwa 150 cm^3 kochenden Wassers und Ausfällen durch reine Zinkchloridlösung erhalten. Es schied sich beim Erkalten in Drusen ab, die aus äußerst feinen, gelblichen, luftbeständigen Nadeln bestanden. Fällt man die konzentrierte Lösung des Bariumsalzes mit Zinkchlorid, oder dampft man die gemischte Lösung der beiden Salze auf dem Wasserbad ein, so erhält man größere, verfilzte Nadeln.

0·4842 g bei 180° C. getrocknetes Salz gab 0·1034 g ZnO.

Gefunden 17·13% Zink, berechnet für $C_{15}H_9NS_2O_6Zn$ 15·3%.

0·5973 g lufttrockenes Salz verlor bei 120 bis 130° C. 0·1025 g H_2O , bei

180° C. 0·1158 g, hier unter geringer Zersetzung; demnach 17·1, beziehungsweise 19·4%.

Berechnet für $C_{15}H_9NS_2O_6Zn \cdot 5H_2O$ 17·3%.

B. Aus der Mutterlauge von (A) ließ sich mit keinem Salz eine schwerer lösliche Fällung gewinnen. Daher wurde das Barytsalz durch Alkohol gefällt, aber augenscheinlich war noch eine kleine Menge des Salzes (A) darinnen enthalten. Die Fällung wurde abgepreßt und der Untersuchung unterworfen.

0·3242 g, bei 210° C. getrocknet, gaben 0·4164 g CO_2 und 0·0492 g H_2O .

0·1672 g ergaben 0·0774 g $BaSO_4$.

Gefunden C = 35·02%, H = 1·68%, Ba = 27·22%.

Berechnet für $C_{15}H_9NS_2O_6Ba$ C = 36·01%, H = 1·80%, Ba = 27·37%.

0·5850 g abgepreßtes Salz verlor bei kurzem und längerem Liegen an der Luft

0·0375 g = 6·4% = 1 Molekül, bei 100° C. 0·1799 g = 30·7% =

10 Moleküle, bei 210° C. 0·1960 g = 33·5% = 12 Moleküle.

Berechnet für $C_{15}H_9NS_2O_6Ba \cdot 12H_2O$ 3·5, 26·5, 30·1% H_2O .

Die Kalischmelze von (A) ergab bei 250 bis 270° bei schlechter Ausbeute nach der Fällung mit Kohlensäure und

Ausziehen mit Äther ein rotes Phenol, schwerlöslich in Alkohol und Benzol. Aus Chloroform umkrystallisiert, zeigte es den Schmelzpunkt 140 bis 141° C.

Da diese Arbeit mit Rücksicht auf die mir hier zur Verfügung stehende Einrichtung nicht fortgesetzt werden kann, so sehe ich mich gezwungen, sie unvollendet zu veröffentlichen.
