

Synthese von β -Arylsulfonchinolyl- α -arylsulfonmethanen und von α -Phenyl- β -arylsulfonchinolinen.

Von

J. Tröger und K. von Seelen.

[Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 7. September 1922.)

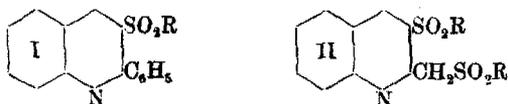
Die bekannte Chinolinsynthese von Friedländer, bei der man *o*-Amidobenzaldehyd mit Aldehyden bzw. Ketonen kondensiert, erfolgt nach F. Eliasberg und P. Friedländer¹⁾ bei Ketonen um so träger, je größer das Molekül des letzteren ist. Dimethyl- und Diäthylketon reagieren schon in wäßriger Lösung in der Kälte, Acetophenon erst in der Wärme in alkalischer Lösung, während beim Naphtylmethylketon eine Umsetzung nur in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumäthylat erfolgt. Acetessigester, Acetylaceton und Acetonylaceton reagieren leicht, während Dioxycetophenon, Desoxybenzoin, Traubenzucker und Lävulinsäure sich mit genanntem Aldehyd nicht kondensieren ließen. Durch J. Tröger und W. Menzel²⁾ ist nun gezeigt worden, daß Arylsulfonaceton mit *o*-Amidobenzaldehyd sich in wäßriger oder alkoholischer Lösung in Gegenwart einer Spur Natronlauge in der Wärme zu Chinolinderivaten umsetzen lassen, während ein gleicher Weg bei den Arylsulfonacetophenonen nicht zum Ziele führt und letztere mit dem Amidoaldehyd nur dann ein Chinolinderivat liefern, wenn man die Komponenten im Druckrohr ohne jedes Lösungsmittel und ohne jeden Katalysator auf eine geeignete Temperatur erhitzt. Den gleichen Weg hat auch O. Stark³⁾ bei Darstellung des 2-Phenyl-3-benzoylchinolins

¹⁾ Ber. 25, 1752 (1892).

²⁾ Dies. Journ. [2] 103, 188 (1921).

³⁾ Ber. 42, 715 (1909).

angewandt. Derselbe Forscher hat auch gezeigt, daß die Friedländersche Synthese bei Ketonen um so schwieriger sich gestaltet, je mehr Benzolkerne das angewandte Keton aufweist. Auch P. Friedländer und C. F. Goehring¹⁾ haben, wenn im Lösungsmittel Wärme und Katalysator versagen, schon den von O. Stark benutzten Weg eingeschlagen und schwierig verlaufende Chinolinsynthesen so bewerkstelligen können. Dieses oben angedeutete Schmelzverfahren ist von P. Friedländer und C. F. Goehring z. B. auch zur Darstellung eines β -benzoylierten Chinolinderivates benutzt worden, nachdem bei einer geplanten Umsetzung zwischen o-Amidobenzaldehyd und Benzoylessigester in wäßrig-alkalischer Lösung in der Wärme der Ketonester gespalten war und die Kondensation das α -Phenylchinolin gegeben hatte. Neuerdings haben auch J. Tröger und Köppen-Kastrop²⁾ das Schmelzverfahren bei Darstellung von β -Arylsulfoncarbostyriolen aus Arylsulfonessigsäurederivaten und o-Amidobenzaldehyd mit Nutzen verwenden können. Das erwähnte Kondensationsverfahren ist nun sowohl für die in dieser Arbeit beschriebenen, aus o-Amidobenzaldehyd und Arylsulfonacetophenonen dargestellten α -Phenyl- β -arylsulfonchinoline (I) als auch für die Gewinnung von β -Arylsulfonchinolyl- α -arylsulfonmethanen (II) aus symmetrischen Diarylsulfonacetonderi-



vaten und Amidobenzaldehyd verwertet worden. Während O. Stark seine Versuchskomponenten auf 200° im Rohr erhitzt und P. Friedländer und Goehring die Temperatur von 160° wählen, sind bei den in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen Temperaturen unter und über 200° benutzt worden. Am besten erhitzt man die Komponenten in einem kurzen geschlossenen Rohre im Paraffin- oder Luftbade. Sehr wichtig für das Gelingen der Synthese ist außer Temperatur die Zeit des Erhitzens und die Reinheit der Versuchskomponenten. Bei nicht genügend langem Erhitzen leidet die Ausbeute, bei

¹⁾ Ber. 16, 1838 (1883).

²⁾ Dies. Journ. [2] 104, 335 (1922).

zu hohem Erhitzen tritt Zersetzung ein, bei nicht genügend reinen Ausgangsmaterialien wird die Isolierung des Reaktionsproduktes fast unmöglich. Abgesehen von der großen Reinheit des angewandten Ketonderivats ist für ein gutes Gelingen der Synthese auch die Beschaffenheit des *o*-Amidobenzaldehyds, den man zweckmäßig frisch bereitet benutzt, maßgebend. Den Eintritt der Kondensation kann man an dem in dem oberen Rohrteile sich sammelnden Wasser erkennen. Zweckmäßig ist es ferner, von dem Aldehyd einen Überschuß zu nehmen, da man nicht in Reaktion getretenen Aldehyd leicht durch Auskochen des Reaktionsproduktes mit Wasser beseitigen kann. Im Gegensatz zu dem von O. Stark beschriebenen α -Phenyl- β -benzoylchinolin zeigen Verbindungen vom Typ (I) eine sehr große Haftfestigkeit der SO_2R -Gruppe. Die erstgenannte Verbindung tauscht bei der KOH-Schmelze ihre Benzoylgruppe gegen H aus, während dies die Verbindungen mit SO_2R in β -Stellung nicht tun. Verbindungen vom Typ (I) besitzen trotz der in α - und β -Stellung enthaltenen elektronegativen Gruppen noch basischen Charakter, sie sind zur Salz- und Doppelsalzbildung noch befähigt, doch zeigen die Salze sehr leicht hydrolytische Spaltung, sind deshalb nicht immer leicht zu erhalten. Ganz erloschen sind hingegen die basischen Eigenschaften bei den Verbindungen vom Typ (II). Es handelt sich bei diesen Körpern um Abkömmlinge der von J. Tröger und W. Menzel beschriebenen, zur Salz- und Doppelsalzbildung befähigten β -Arylsulfonchinaldine, bei denen in der α -ständigen Methylgruppe eine zweite RSO_2 -Gruppe eingetreten ist. Obgleich RSO_2 räumlich durch CH_2 vom α -Kohlenstoffatom getrennt, macht sich der saure Charakter der RSO_2 -Gruppe recht bemerkbar. Tritt die RSO_2 -Gruppe direkt an den α -Kohlenstoff, so ist, wie Versuche lehren, über die in nächster Zeit berichtet wird, der basische Charakter in dem so entstehenden α -Arylsulfonchinolin gleichfalls vernichtet, ein Beweis für den stärker ausgeprägten elektronegativen Charakter des RSO_2 im Gegensatz zu C_6H_5 . In den β -Arylsulfonchinolyl- α -arylsulfonmethanen, wie wir die Verbindungen vom Typ (II) benennen wollen, ist es durch Schmelzen mit KOH bisher nicht möglich gewesen, eine oder beide RSO_2 -Reste wieder abzuspalten, während Erhitzen mit HCl unter Druck den α -ständigen RSO_2 -Rest durch H

ersetzt und zu den bereits schon von J. Tröger und W. Menzel beschriebenen β -Arylsulfonchinaldinen führt. Dieses Verhalten haben wir verwertet, wenn bei Verbindungen vom Typ (II) die beiden Radikale (R) nicht gleich, sondern verschieden waren. Es können dann aus dem Ketonderivat $\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{SO}_2\text{R}_1$ und o-Amidobenzaldehyd sich sowohl Verbindungen vom Typ (III) oder solche vom Typ (IV) bilden. Zur Klärung dieser Frage



sind verschiedene Wege versucht worden, von denen nur die oben erwähnte Spaltung sich bisher als brauchbar erwiesen hat. Auffallend ist die feste Bindung der RSO_2 -Gruppe in β -Stellung, ihre Haftfestigkeit ist mindestens ebenso groß wie diejenige von CH_3 und von C_6H_5 am α -Kohlenstoffatom.

Experimenteller Teil.

β -Benzolsulfonchinolyl- α -benzolsulfonmethan, $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NS}_2\text{O}_4$ (vgl. Formel III; R und $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$). Das bereits bekannte, bei 153° schmelzende Diphenylsulfonaceton¹⁾ und o-Amidobenzaldehyd (im Überschuß) erhitzt man gemischt im kurzen Rohr $2\frac{1}{2}$ Stunden auf 160° . Hierbei beobachtet man abgespaltenes Wasser im oberen Rohrteile, Braunfärbung der erhitzten Masse, Entstehung einer hellgelben Schmelze, die gegen Ende der Umsetzung ölig wird, nach dem Erkalten aber erstarrt. Zur Beseitigung eines Aldehydüberschusses wird der Rohrinhalt mit Wasser ausgekocht. Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol gibt das Chinolinderivat als weiße, bei 168° schmelzende Nadeln.

¹⁾ Dieses von R. und W. Otto [dis. Journ. [2] 36, 401 (1887)] beschriebene Keton gewinnt man durch Umsetzung von Chloraceton mit benzolsulfinsaurem Salz, Bromieren des hierbei entstandenen Benzolsulfonacetons und erneutem Umsatz des Bromids mit Sulfinat. Bei der Bromierung eventuell neben Monobromid gebildetes Dibromid ist ohne Nachteil, da von diesem 1 Brom durch $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, das andere durch H ersetzt wird.

- I. 0,1758 g gaben 0,4014 g CO₂ und 0,0608 g H₂O.
 II. 0,1679 g „ 0,3806 g CO₂ „ 0,0630 g H₂O.
 III. 0,2198 g „ 6,25 ccm N bei 20° und 764 mm.
 IV. 0,1553 g „ 0,1742 g BaSO₄.

| | Berechnet: | Gefunden: | | | |
|---|------------|-----------|-------|------|--------|
| | | I. | II. | III. | IV. |
| C | 62,39 | 62,46 | 62,06 | — | — % |
| H | 4,05 | 3,86 | 4,21 | — | — „ |
| N | 3,30 | — | — | 3,42 | — „ |
| S | 15,13 | — | — | — | 15,4 „ |

Wie schon gesagt, sind in dem angeführten Chinolinderivat basische Eigenschaften nicht mehr nachweisbar. Es gelang weder mit Salzsäure, noch mit Salpetersäure, ja selbst nicht mit der starken Überchlorsäure bei Wasserausschluß Salze zu bereiten. Durch schmelzendes KOH erfährt die Chinolinverbindung nur einen Farbenumschlag nach Rot, doch erfolgt keine Spaltung, und Aufarbeitung und Reinigung geben das unveränderte Ausgangsmaterial zurück. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure unter Druck gelingt hingegen die Abspaltung des α -ständigen C₆H₄SO₂-Restes.

β (p)-Toluolsulfonylchinolyl- α (p)-toluolsulfonylmethan, C₂₄H₂₁NS₂O₄. Bei Darstellung dieser Verbindung wurde das zur Synthese nötige Di-p-toluolsulfonaceton nach den Angaben von R. und W. Otto (a. a. O.) bereitet, doch sind wir insofern von der genannten Vorschrift abgewichen, als wir die Bromierung des p-Toluolsulfonacetons nicht in Benzol-, sondern in Eisessiglösung bewerkstelligten. Nachdem in verschiedenster Weise modifizierte Versuche, das Di-p-toluolsulfonaceton mit o-Amidobenzaldehyd in Lösung zu kondensieren, sich als erfolglos erwiesen hatten, zeigte sich, daß auch das Schmelzverfahren nicht ohne Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln brauchbar ist. So gab ein Versuch, bei dem 1 g Keton und 0,5 g Aldehyd 2 $\frac{1}{2}$ Stunden auf 180° erhitzt wurden, ein festes schwarzes, nicht krystallisierbares Reaktionsprodukt. Als hingegen 0,5 g Keton mit 0,2 g Aldehyd 15 Minuten im Rohr auf 155° erhitzt wurden, resultierte neben Wasser eine braune Schmelze, die nach dem Erkalten fest wurde. Auskochen mit Wasser und Krystallisieren aus Eisessig, den man mit etwas Wasser verdünnt hat, liefert das Chinolinderivat in gelblich-grünen, abgestumpften prismatischen Nadeln vom Schmp. 202°.

Die Verbindung ist löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in heißem Eisessig.

| | | | | | | | |
|------|----------|-------|----------|---------------------|-----|----------|-------------------|
| I. | 0,1625 g | gaben | 0,3765 g | CO ₂ | und | 0,0672 g | H ₂ O. |
| II. | 0,1884 g | „ | 0,4374 g | CO ₂ | „ | 0,0747 g | H ₂ O. |
| III. | 0,2288 g | „ | 6,25 ccm | N bei 19° | und | 746 mm. | |
| IV. | 0,1580 g | „ | 0,1650 g | BaSO ₄ . | | | |

| Berechnet: | | Gefunden: | | | |
|------------|-------|-----------|-------|------|----------|
| | | I. | II. | III. | IV. |
| C | 63,84 | 63,21 | 63,35 | — | — % |
| H | 4,69 | 4,62 | 4,45 | — | — „ |
| N | 3,10 | — | — | 3,13 | — „ |
| S | 14,18 | — | — | — | 14,34 „. |

Für die Darstellung dieses Chinolinderivates scheint die Reinheit der Versuchskomponenten viel wesentlicher zu sein, als bei Darstellung der Benzolverbindung. Wesentlich ist ferner bei dieser Synthese das Einhalten der richtigen Temperatur und die kurze Erhitzungszeit. Basische Eigenschaften besitzt das Chinolinderivat nicht mehr. Im Anschluß an diese beiden Chinolinderivate sind weitere Vertreter synthetisiert worden, bei denen die zur Synthese nötigen, bisher noch unbekanntenen Ketone erst dargestellt werden mußten. Es sind symmetrische Diarylsulfonacetone mit gleichem und mit verschiedenem Radikal (R) zu diesem Zwecke bereitet worden, und zwar nach dem von R. und W. Otto eingeschlagenen Verfahren. Da das von J. Tröger und W. Menzel (a. a. O.) schon zu synthetischen Zwecken verwertete p-Chlorbenzolsulfonaceton noch nicht analysiert war, so ist bei dieser Gelegenheit auch diese Lücke mit ausgefüllt worden. Ferner sind von den neu beschriebenen Ketonen auch einige charakteristische Derivate dargestellt.

p-Chlorbenzolsulfonaceton, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$, entsteht bei etwa einstündigem Erhitzen von p-chlorbenzolsulfonsäurem Natrium und Monochloraceton in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur. Abdampfen des Alkohols, Mazerieren des Abdampfrückstandes mit kaltem Wasser und Krystallisieren aus etwa 75 prozentigem Alkohol liefert das Keton in balkenförmigen weißen Krystallen vom Schmp. 83°. In Alkohol ist es leicht, in heißem Wasser sehr schwer löslich.

0,2517 g gaben 0,1508 g AgCl.

| | | |
|----|------------|-----------|
| | Berechnet: | Gefunden: |
| Cl | 15,26 | 14,80 %. |

Phenylhydrazon des p-Chlorbenzolsulfonacetons, $C_6H_4SO_2CH_2 \cdot C(N_2HC_6H_5)CH_3$, in wäßrig-alkoholischer Lösung mittels Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat erhalten. Aus Essigsäure krystallisiert das Phenylhydrazon in farblosen viereckigen Blättchen vom Schmp. 161°.

0,1611 g gaben 11,9 ccm N bei 19° und 747 mm.

| | | |
|---|------------|-----------|
| | Berechnet: | Gefunden: |
| N | 8,68 | 8,48 %. |

p-Chlorbenzolsulfonmonobromaceton, $C_6H_4SO_2 \cdot CH_2COCH_2Br$. Dieses Monobromid¹⁾ entsteht, wenn man auf p-Chlorbenzolsulfonaceton 1 Mol. Brom in Eisessiglösung einwirken, den Eisessig verdunsten läßt und den Rückstand nach dem Waschen mit Wasser aus 30 Prozent. Essigsäure krystallisiert. Es bildet weiße, verästelte Krystalle vom Schmp. 142°. In der Mutterlauge befindet sich meist etwas nicht bromiertes Ausgangsmaterial, das auf Wasserzusatz ausfällt. In heißem Alkohol und heißem Eisessig ist das Bromid leicht löslich.

- I. 0,2159 g gaben 0,2102 g (AgBr + AgCl); 0,1998 g dieses Gemisches lieferten nach dem Erhitzen im Cl-Strome 0,1704 g AgCl.
 II. 0,2314 g gaben 0,2356 g (AgBr + AgCl), davon gaben 0,2158 g 0,1848 g AgCl.

| | | | |
|----|------------|-----------|----------|
| | Berechnet: | Gefunden: | |
| | | I. | II. |
| Br | 25,68 | 25,75 | 26,20 %. |

Bei der Halogenbestimmung gelang es nach Carius leicht, alles Brom in ionisierten Zustand überzuführen, während dies bei dem im Benzolkern vorhandenen Chlor sehr schwierig ist, so daß man es nur bei anhaltendem und hohem Erhitzen er-

¹⁾ Ein Versuch, eine entsprechende Chlorverbindung dadurch zu gewinnen, daß man p-Chlorbenzolsulfonaceton in CCl_4 -Lösung chloriert, hat nicht zu dem gewünschten Ziele geführt. Das Reaktionsprodukt, das nach Vertreiben von CCl_4 hinterblieb, war ölig und gab in alkoholischer Lösung mit benzolsulfinsaurem Natrium ein krystallinisches, bei 66° schmelzendes Produkt (16,48% S). Hiernach scheint Methyl-p-chlorbenzolsulfon, $C_6H_4SO_2CH_3$ (S = 16,78%), und nicht das bei 129° schmelzende Benzolsulfon-p-chlorbenzolsulfonaceton (vgl. unten) vorzuliegen.

reicht. Vermutlich entsteht eine schwer hydrolysierbare Chlorbenzolsulfosäure als Zwischenprodukt. Derartige Beobachtungen sind schon wiederholt an chlorhaltigen Produkten, die $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ -Reste enthalten, von dem einen von uns gemacht worden. In solchem Falle kommt man besser zum Ziele, wenn man das chlorhaltige Produkt mit reinem CaO erhitzt oder die Methode von Baubigny-Chavannes benutzt. Bei der oben mitgeteilten Analyse ist quantitativ nur das Brom ermittelt und auf eine richtige Chlorbestimmung verzichtet worden, da eine solche bei dem zur Darstellung dieses Bromids dienenden p-Chlorbenzolsulfonaceton schon ausgeführt war.

Di-p-chlorbenzolsulfonaceton, $(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2)_2\text{CO}$. Erhitzt man äquivalente Mengen des vorgenannten Bromids und von p-chlorbenzolsulfinsäurem Natrium in alkoholischer Lösung $\frac{1}{2}$ —1 Stunde auf dem Wasserbade, so färbt sich die anfangs farblose Lösung rötlich und scheidet beim Erkalten das Reaktionsprodukt ab. Abdampfen des Alkohols, Mazerieren des Rückstandes mit kaltem Wasser gibt weitere Mengen des Reaktionsproduktes. Gereinigt wird es durch wiederholtes Umkrystallisieren zunächst aus Eisessig, dann aus Alkohol. Das reine Keton bildet große gelblichweiße, balkenförmige Krystalle vom Schmp. 166° , es ist leicht löslich in heißem Eisessig, schwerer in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

- I. 0,1211 g gaben 0,0854 g AgCl .
- II. 0,1654 g „ 0,1894 g BaSO_4 .

| Berechnet: | | Gefunden: | |
|------------|-------|-----------|---------|
| | | I. | II. |
| Cl | 17,42 | 17,44 | — % |
| S | 15,72 | — | 15,72 „ |

β (p)-Chlorbenzolsulfonchinolyl- α (p)-chlorbenzolsulfonmethan, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{NS}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$ (vgl. Formel III, R und $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ (p)), entsteht, wenn man 0,5 g Di-p-chlorbenzolsulfonaceton und 0,2 g o-Amidobenzaldehyd im Rohr 15 Minuten auf 165° erhitzt. Bereits nach 5 Minuten ist die Wasserabspaltung erkennbar; es bildet sich eine dickflüssige braune Masse, die nach dem Erkalten fest wird. Auskochen mit Wasser und Krystallisieren aus Eisessig liefert das Chinolinderivat in gelblichen, balkenförmigen, bei 197° schmelzenden Gebilden. Bei längerer Belichtung schlägt die gelbliche Farbe in fleischfarben

um. Löslich in heißem Eisessig, wenig löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

| | | | |
|------|----------------|------------------------------|----------------------------|
| I. | 0,1614 g gaben | 0,3159 g CO ₂ und | 0,0468 g H ₂ O. |
| II. | 0,2626 g „ | 7,1 cem N bei 16° und | 738 mm. |
| III. | 0,1412 g „ | 0,1333 g BaSO ₄ . | |
| IV. | 0,2155 g „ | 0,1230 g AgCl. | |

| Berechnet: | | Gefunden: | | | |
|------------|-------|-----------|------|-------|---------|
| | | I. | II. | III. | IV. |
| C | 53,68 | 53,40 | — | — | — % |
| H | 3,07 | 3,24 | — | — | — „ |
| N | 2,84 | — | 3,10 | — | — „ |
| S | 13,00 | — | — | 12,97 | — „ |
| Cl | 14,44 | — | — | — | 14,12 „ |

Auch für dieses Chinolinderivat gelten die oben an anderer Stelle schon angegebenen allgemeinen Eigenschaften.

Um die Frage zu entscheiden, wie die Kondensation von o-Amidobenzaldehyd mit einem symmetrischen Diarylsulfonaceton, bei dem die beiden Aryle verschieden sind, von statten geht, sind derartige gemischte Ketone dargestellt und dann zu Chinolinderivaten umgesetzt worden.

p-Chlorbenzolsulfon-p-toluolsulfonaceton, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$. Dieses wurde sowohl aus p-Chlorbenzolsulfonacetonbromid (vgl. oben) und p-toluolsulfonsaurem Natrium wie aus dem p-Toluolsulfonbromaceton und p-chlorbenzolsulfonsaurem Natrium erhalten. Man erhitzt äquivalente Mengen in alkoholischer Lösung etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade und verarbeitet das Ganze analog wie beim Di-p-chlorbenzolsulfonaceton angegeben. Das Keton bildet hellgelbe Nadeln vom Schmp. 163°. In etwa 70 Prozent. Essigsäure ist es leicht, in siedendem Alkohol schwer löslich.

| | | |
|-----|----------------|------------------------------|
| I. | 0,2720 g gaben | 0,0989 g AgCl. |
| II. | 0,1302 g „ | 0,1555 g BaSO ₄ . |

| Berechnet: | | Gefunden: | |
|------------|-------|-----------|---------|
| | | I. | II. |
| Cl | 9,17 | 9,00 | — % |
| S | 16,55 | — | 16,41 „ |

Oxim, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, aus dem Keton in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda beim 2—3 stündigen Erhitzen bei Wasserbadwärme erhalten. Erkalten der Lösung scheidet farblose Kry-

stalle ab, die, aus verdünntem Alkohol gereinigt, farblose abgeplattete Gebilde vom Schmp. 214° gaben.

0,2218 g gaben 7,1 ccm N bei 19° und 747 mm.

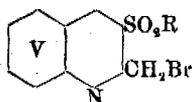
| | | |
|---|------------|-----------|
| | Berechnet: | Gefunden: |
| N | 3,48 | 3,67 %. |

β (p)-Chlorbenzolsulfonchinolyl- α (p)-toluolsulfonmethan, $C_{23}H_{18}NS_2O_4Cl$ (vgl. Formel III, $R = C_6H_4Cl$, $R_1 = C_6H_4CH_3$). Erhitzt man 0,4 g p-Chlorbenzolsulfon-p-toluolsulfonaceton und 0,2 g Amidobenzaldehyd im Rohre auf 165°, so wird die anfangs hellgelbe Schmelze bereits nach 5 Minuten dunkelbraun und im oberen Rohrteile ist deutlich Wasserabspaltung bemerkbar. Zur Vollendung der Umsetzung setzt man das Erhitzen noch weitere 5 Minuten fort, kocht das Reaktionsprodukt mit Wasser aus und krystallisiert aus Eisessig. Weiße balkenförmige, bei 199—200° schmelzende, in heißem Alkohol ziemlich schwer lösliche Krystalle.

- I. 0,1642 g gaben 0,8514 g CO_2 und 0,0537 g H_2O .
- II. 0,2086 g „ 5,9 ccm N bei 21° und 755 mm.
- III. 0,2091 g „ 0,0635 g AgCl.
- IV. 0,1492 g „ 0,1514 g $BaSO_4$.

| | | | | | |
|----|------------|-----------|------|------|--------|
| | Berechnet: | Gefunden: | | | |
| | | I. | II. | III. | IV. |
| C | 58,52 | 58,38 | — | — | — % |
| H | 3,84 | 3,66 | — | — | — „ |
| N | 2,96 | — | 3,26 | — | — „ |
| Cl | 7,51 | — | — | 7,51 | — „ |
| S | 13,57 | — | — | — | 13,6 „ |

Um die Konstitution dieser Verbindung festzustellen, d. h. zu entscheiden, ob $SO_2C_6H_4Cl$ in β -Stellung und $C_6H_4 \cdot CH_3$ im α -ständigen Methyl haftet, gab es verschiedene Möglichkeiten, den Aufbau und den Abbau. Ein Versuch, zu einem monobromierten Chinaldin (V) zu gelangen, dessen Brom im α - CH_2



steht und dessen β -Stellung durch SO_2R besetzt, ist weder durch Bromierung eines β -arylsulfonierten Chinaldins, noch durch Kondensation von o-Amidobenzaldehyd mit Arylsulfon-

monobromaceton gelungen. Wäre die Darstellung eines solchen Bromderivats geglückt, so hätte man einen Austausch des Broms einerseits gegen RSO_2 , andererseits gegen H versuchen können. Im ersteren Falle hätte man dann je nach Wahl (R) bzw. (R_1) in α - oder β -Stellung bringen können, im anderen Falle hätte man, wenn das Bromatom reaktionsfähig und durch H ersetzbar gewesen wäre, zu einem bekannten β -Arylsulfonchinaldin kommen müssen. Praktische Schwierigkeiten haben diese Beweisführung vereitelt, da es bisher in keinem der untersuchten Fälle gelungen ist, ein wohl definiertes Reaktionsprodukt zu erhalten. Für den Abbau hat sich schmelzendes KOH nicht bewährt, keiner der beiden RSO_2 -Reste ließ sich hierdurch abspalten. Als p-Chlorbenzolsulfonchinolyl-p-toluolsulfonmethan im Rohr mit konzentrierter Salzsäure schließlich längere Zeit auf etwa 240° (2 stündiges Erhitzen auf 150° war ohne Wirkung) erhitzt wurde, war das Ausgangsmaterial verschwunden und ein festes rotes, in heißem Alkohol lösliches Produkt, dessen Untersuchung vorläufig wegen zu geringer Menge unterbleiben mußte, abgeschieden. War durch die Spaltung die α -ständige RSO_2 -Gruppe eliminiert, so mußte ein β -arylsulfoniertes Chinaldin mit basischen Eigenschaften entstanden und in der salzsauren Lösung enthalten sein. Als das salzsaure Filtrat mit Ammoniak versetzt wurde, entstand eine weiße, milchige Fällung, die, in Äther aufgenommen, nach Verdunsten des Äthers einen rötlichweißen krystallinischen Rückstand gab vom Schmp. 152° . Dieses Produkt war chlor- und schwefelhaltig, in kochendem Wasser fast unlöslich, in konzentrierter Salzsäure aber leicht löslich, hatte somit basische Eigenschaften. Hiermit war, was zu vermuten war, die α -ständige Arylsulfongruppe abgespalten, denn sonst hätte das Produkt nicht basisch sein können. Gegen die Abspaltung beider Arylsulfonreste, was bei der großen Haftfestigkeit von RSO_2 in β -Stellung nicht anzunehmen war, spricht der S-Gehalt des Spaltungsproduktes. Der Chlorgehalt zeigt ferner an, daß es die $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ -Gruppe ist, die bei der Spaltung in β -Stellung verblieben ist. Es mußte so nach das bereits von J. Tröger und W. Menzel beschriebene β (p)-Chlorbenzolsulfonchinaldin vom Schmp. 155° vorliegen. Das gleichfalls von genannten Autoren dargestellte p-Toluol-

sulfonchinaldin schmilzt bei 152°, ist aber chlorfrei. Durch den Schmelzpunkt ließ sich also diese Frage nicht entscheiden, zumal das bei der Spaltung erhaltene chlorhaltige Produkt nicht nochmals durch Umkrystallisieren gereinigt, sondern gleich in das Platinsalz umgesetzt wurde. Das in der üblichen Weise bereitete schwach rötlichgelbe Salz gab nach dem Umkrystallisieren ein aus orangefarbenen Krystalldrusen bestehendes Produkt ohne Schmelzpunkt. Letztere Tatsache und nachstehende Analyse, vereint mit dem qualitativen Chlornachweis, lehren, daß es sich um ein β (p)-Chlorbenzolsulfonchinaldin handelt, für dessen Platinsalz genannte Autoren gleichfalls keinen Schmelzpunkt ermitteln konnten, während sie für das Platinsalz des β (p)-Toluolsulfonchinaldins den Schmp. 216° ermittelten und ein solches Salz 19,4% Pt verlangt.

0,0676 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,0124 g Pt.

| | |
|--|-----------|
| Berechnet für $(C_6H_4NSO_2Cl)_2H_2PtCl_6$: | Gefunden: |
| Pt | 18,88 |
| | 18,84 %. |

Daß von den beiden verschiedenen Arylsulfonradikalen das $SO_2C_6H_4Cl$ -Radikal in β -Stellung sich befindet, wird auch bekräftigt durch die Spaltung des β (p)-Chlorbenzolsulfonchinolyl- α -benzolsulfonmethans, zu dessen Bereitung das bisher noch unbekannte nachstehende Keton nötig war.

Benzolsulfon-p-chlorbenzolsulfonaceton, $C_6H_5SO_2CH_2COCH_2SO_2C_6H_4Cl$, wird analog der entsprechenden p-Toluolverbindung aus dem p-Chlorbenzolsulfonbromaceton und sulfinsaurem Salz oder aus Benzolsulfonbromaceton und p-chlorbenzolsulfinsaurem Salz gewonnen. Als im letzteren Falle 1,4 g des letztgenannten bromierten Ketons mit 2 g Sulfinat in alkoholischer Lösung 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurden, nahm die anfangs hellgelbe Lösung Rot- und Braunfärbung an und erstarrte beim Abkühlen bzw. Schütteln zu einem Krystallbrei, der aus heißem Wasser in gelblichweißen Nadeln sich abschied, die nach vorherigem Sintern bei 129—130° schmolzen. In Alkohol ist das Keton leicht löslich, sehr schwer löslich in siedendem, unlöslich in kaltem Wasser.

| | | | | |
|-----|----------|-------|----------|------------|
| I. | 0,1600 g | gaben | 0,1963 g | $BaSO_4$. |
| II. | 0,2559 g | „ | 0,0995 g | $AgCl$. |

| Berechnet: | | Gefunden: | |
|------------|-------|-----------|----------|
| | | I. | II. |
| S | 17,17 | 16,85 | — % |
| Cl | 9,51 | — | 9,61 „ . |

Semicarbazon, $C_6H_5SO_2CH_2C(N.NHCONH_2)CH_2SO_2C_6H_4Cl$, entstand beim 2 stündigen Erhitzen äquivalenter Mengen von Keton und Semicarbazidchlorhydrat in Gegenwart von Natriumacetat in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur. Nach vollendeter Umsetzung wurde der Abdampfrückstand mit kaltem Wasser mazeriert und aus Eisessig, der mit wenig Wasser verdünnt war, umkrystallisiert. Das Semicarbazon bildet gelblich-weiße, balkenförmige Krystalle vom Schmp. 231° unter Gasentwicklung.

0,1061 g gaben 9 ccm N bei 20° und 754 mm.

| Berechnet: | | Gefunden: | |
|------------|------|-----------|-----|
| | | | |
| N | 9,77 | 9,80 | % . |

$\beta(p)$ -Chlorbenzolsulfonchinolyl- α -benzolsulfonmethan, $C_{22}H_{16}S_2O_4NCl$ (vgl. Formel III, $R = C_6H_4Cl$, $R_1 = C_6H_5$). Die Gewinnung dieser Verbindung bot große Schwierigkeiten und man hätte sicher, wenn an diesem Produkte die oben beschriebene Chinolinsynthese zuerst versucht worden wäre, sie wegen Mißerfolges fallen lassen. Da aber die Synthese bei anderen analogen Ketonen uns schon gelungen war, so konnte der Mißerfolg vermutlich nur an den nicht richtig gewählten Versuchsbedingungen liegen. Erhitzt man möglichst frisch bereiteten o-Amidobenzaldehyd und das Benzolsulfon-p-chlorbenzolsulfonaceton (sorgfältigst gereinigt¹⁾ im Rohr etwa 20 Minuten auf 130 — 150° , so schmilzt das Gemisch sehr bald zu einer bräunlichen Schmelze zusammen, während im Rohr sich ansammelndes Wasser die Kondensation anzeigt. Hat man durch Auskochen des beim Erkalten fest gewordenen Reaktionsproduktes mit Wasser überschüssigen Aldehyd entfernt, so bietet meist die Krystallisation des Rückstandes große Schwierigkeiten. Der bei den bisher beschriebenen Chinolinderivaten eingeschlagene Weg versagte diesmal, doch gelang es schließlich, zu einem krystallinischen Produkte zu kommen, wenn

¹⁾ Sind die Versuchskomponenten nicht genügend rein, so ist die Kondensation zwar am auftretenden Wasser erkennbar, ein krystallisiertes Chinolinderivat aber nicht zu isolieren.

man die Lösung des in heißem Wasser unlöslichen Anteiles in wenig Essigäther mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt und die hierbei abgeschiedenen Krystalle nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält dann grauweiße, bei 157° schmelzende Prismen von nicht basischem Charakter.

- I. 0,1268 g gaben 0,1277 g BaSO₄.
II. 0,1710 g „ 5 ccm N bei 24° und 752 mm.

| Berechnet: | | Gefunden: | |
|------------|-------|-----------|--------|
| | | I. | II. |
| S | 13,98 | 13,83 | — % |
| N | 3,05 | — | 3,32 „ |

Zwecks Abspaltung der α -ständigen RSO₂-Gruppe wurde die Verbindung mit konzentrierter Salzsäure 6—7 Stunden im Rohr auf 240° erhitzt. Neben einem braunroten Bodenkörper resultierte eine gelbe Lösung, die nach dem Filtrieren mit Natronlauge eine milchige Fällung lieferte. Ausäthern und Überführung des in Blättchen (Schmp. 126—128°) erhaltenen Abdampfrückstandes in ein Platinsalz führte zu dem von J. Tröger und W. Menzel schon beschriebenen Platinsalze des β (p)-Chlorbenzolsulfonchinaldins. Dies bestätigt die Analyse desselben und die Chlorreaktion jener Blättchen. Es war somit der in α -Stellung enthaltene C₆H₅SO₂-Rest abgespalten.

0,0485 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,0090 g Pt.

| Berechnet: | | Gefunden: |
|------------|-------|-----------|
| Pt | 18,68 | 18,55 % |

Die beiden letzten Versuchsreihen, bei denen zur Chinolinsynthese Ketone mit verschiedenen RSO₂-Substituenten benutzt waren, hatten gezeigt, daß SO₂C₆H₄Cl, d. h. der Rest mit dem größeren Molekül in β -Stellung sich befand. Daß aber bei Anwendung eines solchen gemischten Ketons der Rest mit höherem Molekül in α -Stellung sich befinden kann, lehrt ein weiterer Versuch, bei dem das nachstehend beschriebene Keton zur Synthese diente.

β -Naphthalinsulfon-p-chlorbenzolsulfonaceton, C₁₀H₇SO₂CH₂COCH₂SO₂C₆H₄Cl, entsteht, wenn man p-Chlorbenzolsulfonbromaceton mit β -naphthalinsulfonsaurem Natrium in alkoholischer Lösung 2—3 Stunden auf dem Wasserbade

erhitzt und, wie oben des öfteren geschildert, weiter verfährt. Es bildet nach dem Reinigen aus verdünntem Alkohol lange gelbliche, abgestumpfte, bei 167° schmelzende Nadeln und ist in Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslich.

0,1050 g gaben 0,1153 g BaSO₄.

| | | |
|---|------------|-----------|
| | Berechnet: | Gefunden: |
| S | 15,14 | 15,08 %. |

β (p)-Chlorbenzolsulfonchinolyl- α (β)-naphthalinsulfonmethan, C₂₆H₁₈NS₂O₄Cl (vgl. Formel III, R = C₆H₄Cl, R₁ = C₁₀H₇). Dieses nur sehr schwierig rein zu erhaltende Chinolinderivat entstand beim 20 Minuten langen Erhitzen des vorgenannten Ketons mit o-Amidobenzaldehyd im Rohr auf 170°. Man erhält neben abgespaltenem Wasser eine Schmelze, die beim Erkalten zu einem hellbraunen Produkte erstarrt. Verarbeitung und Reinigung geschah wie bei dem zuletzt erwähnten Chinolinderivat. Wenn man Essigäther und Petroläther im richtigen Verhältnisse wählt, gelingt es, die neben dem Reaktionsprodukte in mehr oder weniger großer Menge auftretenden Verunreinigungen in Lösung zu halten. Es kristallisiert dann die Verbindung in weißen Krystallen und wird aus absolutem Alkohol in weißen, zu Büscheln angeordneten Nadeln vom Schmp. 163° erhalten: Das Produkt ist in Aceton, Essigäther und Eisessig leicht löslich, in Äther, Benzin, Petroläther schwer löslich, in Wasser unlöslich.

Darstellung und Reinigung sind sehr schwierig und fordern sehr reine Ausgangsmaterialien.

0,0704 g gaben 0,0662 g BaSO₄.

| | | |
|---|------------|-----------|
| | Berechnet: | Gefunden: |
| S | 12,65 | 12,91 %. |

Ebenso große Schwierigkeiten wie die Isolierung dieses Chinolinderivats machen Reinigung und Isolierung des Spaltungsproduktes, vermutlich in Folge der in der Spaltungsflüssigkeit enthaltenen Naphthalinsulfosäure. Erhitzt man das Chinolinderivat mit konzentrierter Salzsäure im Rohr 5 Stunden auf 240°, so ist das Ausgangsmaterial unter Abscheidung von rötlichbraunen, harzigen Bestandteilen verschwunden. Wird die filtrierte Lösung analog der Verarbeitung der früher beschriebenen Spaltungsprodukte behandelt, so kommt man zu einem

krystallisierenden Produkte, das ohne weitere Reinigung bei 125—130° schmilzt und chlorhaltig ist. Auch Stickstoff und Schwefel konnte nachgewiesen werden und für basische Eigenschaften spricht die Isolierung eines Platinsalzes, dessen Menge leider für eine Analyse etwas knapp war. Der in verschiedener Weise aber nachgewiesene Chlorgehalt läßt keinen Zweifel zu, daß es sich um das bei den beiden vorher genannten Spaltungsversuchen erkannte β (p)-Chlorbenzolsulfonchinaldin handelt, daß mithin die $C_{10}H_7SO_2$ -Gruppe in α -Stellung sich befunden hat.

Im Anschluß an die α - und β -arylsulfonierten Chinaldin-derivate ist ein weiterer Versuch unternommen worden, in β - bzw. α - und β -Stellung den Rest —SAr einzuführen, um diesen dann zu —SO₂R zu oxydieren. Diese Versuche haben bis jetzt aber nicht zu dem gewünschten Ziele geführt und seien daher nur in aller Kürze skizziert.

p-Tolymercaptan, C_7H_7SH , wurde nach Bourgeois¹⁾ aus p-Toluolsulfochlorid bereitet und mit der berechneten Menge absolut alkoholischem Natriumäthylats und einer äquivalenten Menge Monochloraceton zum p-Tolythioacetol oder p-Tolylacetonysulfid, $CH_3.C_6H_4SCH_2COCH_3$, umgesetzt. Das ölige Produkt wurde über seine Natriumbisulfitverbindung, $C_7H_7S.CH_2COCH_3.NaHSO_3$, gereinigt. Zu dieser gelangt man beim Schütteln der ätherischen Lösung des öligen Rohproduktes mit einer wäßrigen $NaHSO_3$ -Lösung. Sammeln und Nachwaschen mit Äther lieferte dieses Additionsprodukt als weißen Niederschlag, dessen Analyse 8,95 und 9,14% Na ergab, während eine Verbindung von der genannten Zusammensetzung 8,1% Na fordert. Aus dieser Bisulfitverbindung wurde durch Erwärmen mit Alkali auf dem Wasserbade das Keton als Öl zurückgewonnen. Da die so erhaltene Menge des hellgelben öligen Produktes zu einer fraktionierten Destillation zu gering war, so versuchten wir, ein Phenylhydrazon zur weiteren Charakterisierung zu bereiten, konnten aber auch dieses nur in öligem Zustande gewinnen. Schließlich versagte auch noch mit dem öligen Acetonderivat und o-Amidobenz-

¹⁾ Ber. 28, 2319 (1895).

aldehyd die Kondensation, die sowohl in alkoholischer, mit einer Spur Alkali versetzter Lösung bei Wasserbadtemperatur, als auch im Rohr durch bloßes Erhitzen der Komponenten versucht wurde. Im letzteren Falle konnte eine Abspaltung von Wasser festgestellt werden, doch gelang es in keinem Falle, ein Chinolinderivat zu isolieren. Nach diesem ungünstigen Ergebnis sind vorderhand diese Versuche abgebrochen.

Nachstehend mögen Darstellung und Eigenschaften der aus Arylsulfonacetophenonen gewonnenen α -Phenyl- β -arylsulfonchinoline folgen.

α -Phenyl- β -benzolsulfonchinolin, $C_{21}H_{15}NSO_2$ (vgl. Formel I, $R = C_6H_5$), entsteht, wenn man Benzolsulfonacetophenon¹⁾ und *o*-Amidobenzaldehyd im kurzen Rohr 1—2 Stdn. auf 200° erhitzt, bis eine einheitlich braune Schmelze entstanden ist. Die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrende Masse kocht man mit Wasser aus und krystallisiert den unlöslichen Anteil aus Alkohol. Man erhält so das genannte Chinolinderivat sofort rein in gelblichweißen Prismen vom Schmp. 208,5—209°. (Ausbeute 70—80% und schwach basischem Charakter.

| | | | |
|------|----------------|------------------------------|----------------------------|
| I. | 0,1846 g gaben | 0,4960 g CO ₂ und | 0,0824 g H ₂ O. |
| II. | 0,1470 g „ | 0,3958 g CO ₂ „ | 0,0619 g H ₂ O. |
| III. | 0,1650 g „ | 0,4428 g CO ₂ „ | 0,0670 g H ₂ O. |
| IV. | 0,307 g „ | 11,2 ccm N bei 24° | und 753 mm. |
| V. | 0,1843 g „ | 0,1310 g BaSO ₄ . | |

| Berechnet: | | Gefunden: | | | | |
|------------|-------|-----------|-------|-------|------|--------|
| | | I. | II. | III. | IV. | V. |
| C | 73,02 | 73,30 | 73,40 | 73,20 | — | — % |
| H | 4,96 | 4,99 | 4,71 | 4,54 | — | — „ |
| N | 4,06 | — | — | — | 4,15 | — „ |
| S | 9,29 | — | — | — | — | 9,76 „ |

Chlorhydrat, $C_{21}H_{15}NSO_2 \cdot HCl$, scheidet sich aus der heißen Lösung der Base in 17 Prozent. Salzsäure beim Abkühlen in kompakten Prismen ab. Wird durch Wasser leicht hydrolytisch gespalten, verliert beim Stehen im Exsiccator langsam, bei 105° schnell seine Säure.

¹⁾ Nach J. Tröger und O. Beck [dies. Journ. [2] 87, 289 (1913)] gewonnen, ausgehend vom *o*-Chlor- bzw. vom *o*-Bromacetophenon.

- I. 0,2355 g gaben 0,0904 g AgCl.
 II. 0,2562 g „ 0,0958 g AgCl.

| Berechnet: | | Gefunden: | |
|------------|------|-----------|---------|
| | | I. | II. |
| Cl | 9,29 | 9,49 | 9,25 %. |

Nitrat, $C_{21}H_{15}NSO_2 \cdot HNO_3$, wird in würfelförmigen Krystallen aus einer Lösung der Base in heißer 28 prozentiger Salpetersäure beim Abkühlen erhalten. Zuweilen bildet das Salz auch flache, zu Büscheln vereinigte Prismen. Ist beständiger als Chlorhydrat und Sulfat.

0,2816 g gaben 17 ccm N bei 23° und 756 mm.

| Berechnet: | | Gefunden: | |
|------------|------|-----------|---------|
| | | | |
| N | 6,86 | | 6,92 %. |

Saures Sulfat, $C_{21}H_{15}NSO_2 \cdot H_2SO_4$. Aus der heißen Lösung der Base in 24 prozent. Schwefelsäure krystallisiert dieses Salz beim Erkalten in weißen, zu Büscheln vereinigten Prismen. In der Kälte langsamer, rascher bei 105° spaltet dieses Salz seine Säure ab. Zur Bestimmung der angelagerten H_2SO_4 wurde das Salz mit Ammoniak digeriert und in der mit HCl sauer gemachten Digestion die H_2SO_4 mit $BaCl_2$ gefällt.

0,1464 g gaben 0,0817 g $BaSO_4$.

| Berechnet: | | Gefunden: | |
|------------|------|-----------|--------|
| | | | |
| S | 7,23 | | 7,6 %. |

Ein dem sauren Sulfat analoges saures Oxalat zu bereiten, ist zwar möglich, doch war es bisher nicht analysenrein zu erhalten. Die Darstellung wurde in alkoholischer Lösung unter Benutzung der berechneten Oxalsäuremenge versucht, doch schien immer das gut krystallisierende Salz durch freie Säure verunreinigt zu sein.

Perchlorat, $C_{21}H_{15}NSO_2 \cdot HClO_4$; die Darstellung gelingt, wenn man die Base mit reiner Überchlorsäure, die mit etwas Alkohol verdünnt ist, zum Sieden erhitzt und dann abkühlen läßt. Weiße, balkenförmige Krystalle.

0,2750 g gaben 0,0912 g AgCl.

| Berechnet: | | Gefunden: | |
|------------|------|-----------|--------|
| | | | |
| Cl | 7,95 | | 8,2 %. |

Platindoppelsalz, $(C_{21}H_{15}NSO_2)_2H_2PtCl_6$. Dieses Salz erhält man in gelben Krystallnadeln, wenn man die Base in

Alkohol und konzentrierter Salzsäure (3 ccm Alkohol, 8 ccm konzentrierter HCl) löst, vorsichtig wäßriges Platinchlorid zutropft, bis eine auftretende Trübung sich eben wieder löst und dann die aus der klaren Lösung beim Stehen abgeschiedenen Krystalle nochmals aus alkoholischer, mit etwas Platinchlorid versetzter Salzsäure krystallisiert.

0,0734 g gaben 0,0131 g Pt.

| | Berechnet: | Gefunden: |
|----|------------|-----------|
| Pt | 17,74 | 17,84 %. |

α -Phenyl- β (p)-toluolsulfonchinolin, $C_{22}H_{17}NSO_2$, wird aus dem von J. Tröger und O. Beck (a. a. O.) beschriebenen p-Toluolsulfonacetophenon (Schmp. 110°) und o-Amidobenzaldehyd beim 1½ stündigen Erhitzen im Rohr auf 200° erhalten. Zunächst schmelzen die festen Komponenten zu einer hellgelben Masse zusammen, die sich gegen Ende des Erhitzens etwas bräunlich färbt. Auskochen des Rohrinhalts mit Wasser und Krystallisieren aus Alkohol oder besser aus Eisessig gibt obiges Chinolin in weißen, balkenförmigen Krystallen vom Schmp. 243°.

- I. 0,1544 g gaben 0,4172 g CO_2 und 0,0592 g H_2O .
 II. 0,1834 g „ 0,4940 g CO_2 „ 0,0767 g H_2O .
 III. 0,2992 g „ 10 ccm N bei 19° und 767 mm.
 IV. 0,2034 g „ 0,1375 g $BaSO_4$.

| | Berechnet: | Gefunden: | | | |
|---|------------|-----------|-------|------|--------|
| | | I. | II. | III. | IV. |
| C | 73,53 | 73,71 | 73,48 | — | — %. |
| H | 4,77 | 4,3 | 4,68 | — | — „ |
| N | 3,9 | — | — | 3,9 | — „ |
| S | 8,91 | — | — | — | 9,25 „ |

Auffallend an dieser Chinolinbase ist, daß es bisher nicht gelungen ist, ein Chlorhydrat oder Sulfat in analysenreinem Zustande zu erhalten. Nach J. Tröger und W. Menzel (a. a. O.) hat bei den β -arylsulfonierten Chinaldinen die Molekulargröße des Arylradikals keinen wesentlichen Einfluß auf die Basizität der Chinolinbasen, solange $R = C_6H_5$, $C_6H_4 \cdot CH_3$ oder C_6H_4Cl ist. Wenn allerdings $R = C_{10}H_7$ (β) ist, dann scheinen in der neuen Base die basischen Eigenschaften etwas geschwächt zu sein und der Gewinnung analysenreiner Salze größere Schwierigkeiten zu bieten. Bei den in dieser Arbeit

beschriebenen α -Phenyl- β -arylsulfonchinolinen sind die Arylradikale die gleichen wie bei den von genannten Autoren untersuchten α -Methyl- β -arylsulfonchinolinen oder β -Arylsulfonchinolinen. In α -Stellung steht bei uns allerdings an Stelle der indifferenten CH_3 - die elektronegativere C_6H_5 -Gruppe. Trotzdem ist es auffallend, daß bei dem α -Phenyl- β -benzolsulfonchinolin die Salzbildung glatter erfolgt als bei den entsprechenden Chinolinen, die in β -Stellung $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2$ bzw. $\text{Cl.C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ enthalten. Wenn die Stärke der zur Salzbildung benutzten Säure allein hier von Einfluß wäre, so sollte man erwarten, daß, wenn sich aus der bei 243° schmelzenden Base ein Nitrat und ein Perchlorat bereiten läßt, auch ein Chlorhydrat sich gewinnen lassen müßte, da es sich doch in Salzsäure, Salpetersäure und Überchlorsäure um gleich starke Säuren handelt. Es ist aber bisher nicht möglich gewesen, von der genannten Base ein einwandfreies Chlorhydrat oder saures Sulfat zu erhalten. Versuche, ein Chlorhydrat unter Anwendung von Alkohol und Salzsäure (25%) zu bereiten, lieferten ein zwar krystallisiertes, aber viel zu wenig Chlor (gefunden 4,48 und 4,52%) enthaltendes Produkt. Ein normales Chlorhydrat verlangt 8,96% Cl, der zu tief gefundene Cl-Gehalt läßt eine hydrolytische Spaltung vermuten: Ähnliche Resultate wurden bei den Versuchen, welche die Isolierung eines Sulfats bezweckten, erzielt. Aus einer warmen alkoholischen, mit H_2SO_4 versetzten Lösung schieden sich zwar beim Abkühlen würfelförmige Krystalle ab, desgleichen wurden aus einer Lösung der Base in Eisessig + konzentrierter Schwefelsäure Krystalle erhalten, doch immer mit zu niederem H_2SO_4 -Gehalt. Gefunden 3,96% S für angelagerte H_2SO_4 , Theorie 7,01%. Lösen der Base in verdünnter Schwefelsäure (1:4) gab Produkte, bei denen der S-Gehalt für die aufgenommene H_2SO_4 zu 5,28 bzw. 5,48%, d. h. gleichfalls zu niedrig gefunden wurde.

Perchlorat, $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NSO}_2.\text{HClO}_4$, gewinnt man am besten, wenn man die Base in reiner, mit etwas Alkohol oder besser Eisessig verdünnter Überchlorsäure in der Wärme löst und dann erkalten läßt. Große weiße, balkenförmige Krystalle, die sehr beständig sind und selbst bei 105° nicht an Gewicht verlieren.

| | | | | |
|------|----------|-------|----------|-------|
| I. | 0,2909 g | gaben | 0,0972 g | AgCl. |
| II. | 0,2918 g | „ | 0,0962 g | AgCl. |
| III. | 0,2304 g | „ | 0,0712 g | AgCl. |

Berechnet:

Gefunden:

| | | | | |
|----|------|------|------|---------|
| | | I. | II. | III. |
| Cl | 7,71 | 8,26 | 8,15 | 7,65 %. |

Nitrat, $C_{22}H_{17}NSO_2 \cdot HNO_3$, wird aus heißer 36 procent. Salpetersäurelösung beim Erkalten in feinen weißen, zu Büscheln vereinigten Nadeln abgeschieden.

0,1249 g gaben 7,52 ccm N bei 23° und 753 mm.

Berechnet:

Gefunden:

| | | |
|---|------|---------|
| N | 6,64 | 6,87 %. |
|---|------|---------|

Bei 105° zeigt dieses Nitrat eine Gewichtsabnahme von 25%, während die bloße Abspaltung der Salpetersäure nur einen Gewichtsverlust von 14,9% verlangte. Da es sich nach der Analyse nicht um ein krystallwasserhaltiges Salz handeln kann, so macht es den Eindruck, als wenn bereits bei der genannten Temperatur eine tiefergreifende Zersetzung eintritt. J. Tröger und W. Menzel haben bei Nitraten von den β -Arylsulfonchinaldinen zwar sehr verschieden ausgeprägte Haftfestigkeit der Säure an der Base, nicht aber eine derartige Zersetzung festgestellt.

Platindoppelsalz, $(C_{22}H_{17}NSO_2)_2H_2PtCl_6$, nach anfänglichen Schwierigkeiten gelang die Darstellung, wenn man eine Auflösung von fester Platinchloridchlorwasserstoffsäure in alkoholischer Salzsäure zu einer Lösung der Base in dem gleichen Lösungsmittel gibt. Aus der anfangs klaren, aber bald sich trübenden Lösung scheidet sich das Salz beim Stehen in orangefarbenen Nadeln ab, die bei 105° einen Gewichtsverlust erfahren.

0,1487 g verloren bei 105° an Gewicht 0,0105 g, entspr. 7,06%.

Es könnte sich hierbei um 2 Mol. Alkohol oder 5 Mol. H_2O handeln. Im ersteren Falle würde der Gewichtsverlust 7,54, im anderen Falle 7,35% betragen. Eine andere, längere Zeit im Exsiccator aufbewahrte Probe des Salzes schien schon beim Liegen an Gewicht verloren zu haben, da bei 0,1798 g eines solchen exsiccatorgetrocknenen Salzes bei 105° ein Gewichtsverlust von 0,0092 g, d. h. 5,12% ermittelt wurde. Zur Analyse

diente ein bei 105° getrocknetes Salz, von zwei verschiedenen Proben herrührend.

- I. 0,1882 g gaben 0,0242 g Pt.
 II. 0,1706 g „ 0,0294 g Pt.

| Berechnet: | | Gefunden: | |
|------------|------|-----------|----------|
| Pt | | I. | II. |
| | 17,3 | 17,51 | 17,23 %. |

Auffallend an diesem Salze ist der Krystallalkohol- oder Krystallwassergehalt, da weder das Platinsalz von der entsprechenden Benzolverbindung, noch die von J. Tröger und W. Menzel aus den β -Arylsulfonchinaldinen gewonnenen Platinsalze, die alle aus alkoholischer Salzsäure krystallisiert sind, bei 105° einen Gewichtsverlust ergaben.

α -Phenyl- β (p)-chlorbenzolsulfonchinolin,
 $C_{21}H_{14}NSO_2Cl$. Erhitzt man 0,5 g o-Amidobenzaldehyd und 1,22 g p-Chlorbenzolsulfonacetophenon [nach J. Tröger und O. Beck (a. a. O.) bereitet] 1—2 Stunden im Rohr auf 240°, so erstarrt das zunächst halbfüssige braune Gemisch zu einer krystallinisch werdenden Masse. Entzieht man den Aldehydüberschuß durch Auskochen mit Wasser, so läßt sich das Chinolinderivat entweder aus viel Alkohol oder wenig Eisessig in feinen gelblichweißen, bei 237° schmelzenden Nadeln in sehr guter Ausbeute erhalten.

- I. 0,1680 g gaben 0,4049 g CO_2 und 0,0571 g H_2O .
 II. 0,1775 g „ 0,4286 g CO_2 „ 0,0600 g H_2O .
 III. 0,1469 g „ 0,3581 g CO_2 .
 IV. 0,8783 g „ 12,2 ccm N bei 23° und 753 mm.
 V. 0,1934 g „ 0,1227 g $BaSO_4$.
 VI. 0,2128 g „ 0,0818 g $AgCl$.

| Berechnet: | | Gefunden: | | | | | |
|------------|-------|-----------|-------|------|------|-----|---------|
| | | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
| C | 66,38 | 65,75 | 65,79 | 66,5 | — | — | — % |
| H | 3,68 | 3,83 | 3,78 | — | — | — | „ |
| N | 3,68 | — | — | — | 3,68 | — | „ |
| S | 8,44 | — | — | — | — | 8,7 | „ |
| Cl | 9,34 | — | — | — | — | — | 9,47 „. |

Die Kohlenstoff- und Halogenbestimmungen dieser Verbindung, die trotz wiederholten Umkrystallisierens ihren Schmelzpunkt nicht veränderte, boten große Schwierigkeiten. Sowohl nach Dennstedt, als auch im elektischen Ofen fiel der Kohlen-

stoffgehalt meist zu niedrig aus. Carius' Bestimmungen gaben für Chlor und Schwefel, wahrscheinlich infolge mangelhafter Zerstörung einer als Zwischenprodukt gebildeten Sulfosäure, meist viel zu niedere Werte. Chlorbestimmung mit Ätzkalk gab schwankende Werte, Schwefelbestimmung nach Liebig hingegen gute Resultate bei rascher Ausführung.

Nitrat, $C_{21}H_{14}NSO_2Cl.HNO_3$, krystallisiert aus heißer 36 prozent. Salpetersäure beim Erkalten in weißen, sechsseitigen Blättchen aus.

0,1859 g gaben 7,5 ccm N bei 24° und 759 mm.

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|------------|-----------|
| N | 6,32 | 6,33 %. |

Bei 105° verliert das Nitrat 15,28% an Gewicht, dies ist mehr als bei Abspaltung von HNO_3 sich berechnet (Theorie 14,28%), es scheint auch bei diesem Erhitzen nicht bloß eine Säureabspaltung, sondern eine tieferegreifende Zersetzung einzutreten.

Perchlorat, $C_{21}H_{14}NSO_2Cl.HClO_4$, aus einer alkoholischen Lösung der Base in Überchlorsäure in feinen gelblichweißen Nadeln erhalten.

0,1978 g gaben 0,1188 g AgCl.

| | Berechnet: | Gefunden: |
|----|------------|-----------|
| Cl | 14,77 | 14,8 %. |

Platindoppelsalz, $(C_{21}H_{14}NSO_2Cl)_2H_2PtCl_6$, analog den früheren Platinsalzen bereitet. Das Salz krystallisiert erst beim Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstabe aus. Orangefarbene, balkenförmige, zu Büscheln angeordnete Prismen. Zur Analyse diente das bei 105° getrocknete Salz.

0,1066 g gaben 0,0176 g Pt.

| | Berechnet: | Gefunden: |
|----|------------|-----------|
| Pt | 16,7 | 16,5 %. |

Auch bei diesem Salze konnte eine ähnliche Beobachtung wie bei dem Salze der entsprechenden p-Toluolverbindung gemacht werden. Ein bestimmter, auf ein oder mehrere Moleküle H_2O oder Alkohol passender Gewichtsverlust ließ sich jedoch in diesem vorliegenden Falle nicht feststellen. Bei einer Probe eines gut krystallisierten Salzes wurden 7,5%, bei einer anderen 8,1%, bei einer dritten Probe, die längere Zeit im Exsiccator

gelegen hatte, nur 1,6% und schließlich bei einer vierten Probe überhaupt kein Gewichtsverlust bei 105° ermittelt. Auch bei den α -Phenyl- β -arylsulfonchinolinen sind verschiedene Spaltungsversuche mit konzentrierter Salzsäure unter Druck bei hoher Temperatur ausgeführt worden, die jedoch alle negativ verliefen. α -Phenyl- β -benzolsulfonchinolin, 5 Stunden mit HCl auf 260° erhitzt, gab eine Lösung; das aus dieser bereitete Platinsalz gab 17,42% Pt. Ein Platinsalz des Ausgangsmaterials verlangt 17,84%. Wäre eine Spaltung erfolgt, so hätte man einen höheren Platingehalt finden müssen. Auch als die Erhitzungstemperatur auf etwa 290° erhöht wurde, konnte bei dem aus der Lösung isolierten Platinsalze ein wesentlich anderes Resultat nicht erhalten werden. Auch das α -Phenyl- β -(p)-toluolsulfonchinolin wurde beim 7 stündigen Erhitzen mit HCl auf 270° nicht gespalten. In diesem Falle wurde das Ausgangsmaterial aus der salzsauren Lösung mit viel Wasser ausgefällt und nach dem Reinigen durch den Schmelzpunkt identifiziert.
