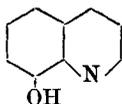


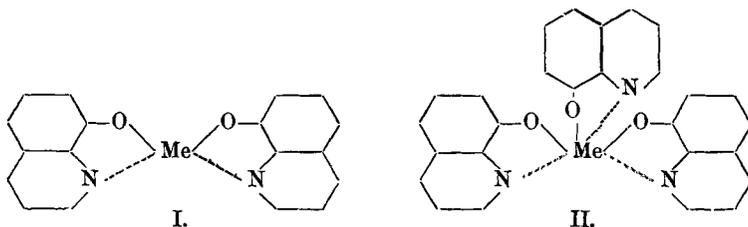
Über Quecksilber- und Wismutverbindungen des 8-Oxychinolins.

Von L. DEDE und W. HESSLER.

Das 8-Oxychinolin, auch o-Chinophenol genannt, C_9H_7ON ,



bildet mit fast sämtlichen zweiwertigen und dreiwertigen Metallen innere Komplexe, denen folgende Typen zugrunde liegen:



R. BERG¹⁾ und FR. HAHN²⁾ haben diese Verbindungen von Kupfer, Magnesium, Zink, Cadmium, zweiwertigem Eisen und Aluminium eingehend untersucht und ihre Verwendbarkeit in der analytischen Chemie wegen ihrer Unlöslichkeit und ihrer großen Beständigkeit festgestellt.

Anders als diese Metalle verhalten sich Quecksilber und Wismut. Auch deren Salze geben mit 8-Oxychinolin wohldefinierte Verbindungen, die jedoch eine ganz andere Zusammensetzung aufweisen.

Schon eine einfache qualitative Prüfung ergab, daß bei Einwirkung von Quecksilber-2-chlorid auf 8-Oxychinolin das Halogen mit in den hellgelb gefärbten Komplex geht, während aus Quecksilber-2-acetat und 8-Oxychinolin langsam eine dunkelrote Verbindung entsteht, die nach einigen Stunden zu einer Gelatinierung der ganzen Lösung führt. Auch bei der Einwirkung von Wismut-

¹⁾ R. BERG, Z. analyt. Chem. 70 (1927), 341; 71 (1928), 23, 171, 321, 369.

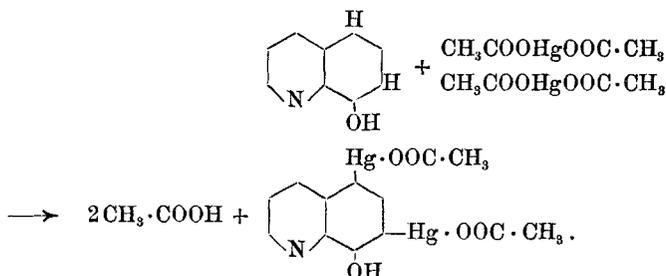
²⁾ F. HAHN, Z. analyt. Chem. 71 (1928), 122, 255.

3-chlorid auf 8-Oxychinolin konnte festgestellt werden, daß der entstehende Komplex Halogen enthält. Es erschien daher notwendig, diesen Reaktionsmechanismus und die entstehenden Verbindungen näher zu untersuchen.

1. Verbindungen mit Quecksilber.

Die Arbeiten von DIMROTH¹⁾ über den Eintritt von Quecksilber in den Kern aromatischer Verbindungen legten die Vermutung nahe, daß beim 8-Oxychinolin solche Substitutionsreaktionen ebenfalls und zwar besonders leicht erfolgen können. Die Leichtigkeit, mit der diese Verbindung in 5- und 7-Stellung²⁾ zu bromieren und zu nitrieren ist, zeigt die Labilität der an diesen Stellen befindlichen Wasserstoffatome und läßt erwarten, daß sie auch gegenüber Quecksilber analoges Verhalten zeigt. Diese Labilität ist durch die Nachbarstellung des Pyridinkerns zur Hydroxylgruppe im Benzolkern noch verstärkt.

Tatsächlich fand N. STEIGER, daß es sehr leicht gelingt, Quecksilber-2-acetat mit 8-Oxychinolin in Eisessiglösung in 8-Oxychinoyl-di-Quecksilber-2-diacetat überzuführen:



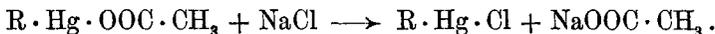
Auch mit anderen Salzen des Quecksilbers, in denen die Bindungen dieses Metalles an das Anion als heteropolare anzusehen sind, können analoge Verbindungen erhalten werden. Jedoch erfolgt deren Darstellung meist über das Acetat, da auf diesem Wege bessere Ausbeuten zu erzielen sind.

Ganz und gar untauglich für derartige Mercurierungen erweisen sich nach DIMROTH Quecksilber-2-chlorid und solche Quecksilbersalze, die eine mehr oder weniger homöopolare Bindung aufweisen. Dies ist wohl auch der Grund, weshalb STEIGER zu seinen Versuchen immer nur das Acetat und nie eine andere Quecksilber-

¹⁾ DIMROTH, Ber. **31** (1898), 2154; **32** (1899), 763; **35** (1902), 2032; Habilitationsschrift Tübingen 1900.

²⁾ N. STEIGER, Dissert. Würzburg 1915.

verbindung wählte. Nach DIMROTH führen Mercurierungen mit Quecksilber-2-chlorid auch in der Benzolreihe zu Reaktionsprodukten, die aber nicht einheitlich und daher in ihrer Konstitution nicht zu ermitteln sind. Er gibt darum einen anderen Weg an, um zu diesen Körpern zu gelangen, die das Quecksilber gleichzeitig an Halogen und den aromatischen Rest gebunden enthalten. Er behandelt die aus dem Acetat erhaltenen Körper beispielsweise mit NaCl, gemäß der Reaktion:



Nach STEIGER ist jedoch für das 8-Oxychinolin auch diese Reaktion nicht durchzuführen, da sie ebenfalls zu schlecht definierten Körpern führt, die nach ihm mit wachsendem Atomgewicht des beteiligten Halogens immer weniger einheitlich werden.

Um so interessanter erscheint die schon eingangs erwähnte Beobachtung, daß es möglich ist, aus Quecksilber-2-chlorid und 8-Oxychinolin in alkoholischer Lösung unter ganz einfachen Bedingungen einen hellgelb gefärbten Körper zu erhalten, der nach dem Befund der Analyse bei verschiedenen Darstellungen eine konstante stöchiometrische Zusammensetzung besitzt. Es läßt sich sehr leicht zeigen, daß bei diesem Körper von einer Substitution des Quecksilbers im Kern keine Rede sein kann. Nach DIMROTH geben nämlich mercurierte Körper mit Ammoniumsulfid eine Gelbfärbung, d. h. das Quecksilber wird hierin nicht als Sulfid gefällt. Auch kann in solchen Körpern durch freies Brom durch Abspaltung des Quecksilbersubstituenten das Bromderivat des Kohlenwasserstoffs erhalten werden. In dem von uns dargestellten Körper fällt Ammoniumsulfid das Quecksilber sofort quantitativ aus, und auch die Einwirkung von Brom ergab kein entsprechendes Reaktionsprodukt.

Zur Erklärung des besonderen Verhaltens des Quecksilber-2-chlorids bei Mercurierungsreaktionen nahm DIMROTH an, daß, da die Reaktion nach folgendem Schema verläuft: $\text{R} \cdot \text{H} + \text{Ac} \cdot \text{Hg} \cdot \text{Ac} \longrightarrow \text{R} \cdot \text{Hg} \cdot \text{Ac} + \text{H} \cdot \text{Ac}$ (Ac = Säurerest), die frei werdende Säure, wenn sie stark genug ist, wieder rückwärts spaltend, auf die mercurierten Produkte einwirken soll. Danach ist es jedoch nicht ersichtlich, weshalb die immerhin ebenfalls starken Säuren, wie Schwefel- und Salpetersäure, die bei der Mercurierung mit Sulfat- bzw. Nitrat entstehen, nicht ebenso spaltende Wirkung haben sollten, oder weshalb gerade Blausäure am meisten spaltend wirkt, denn mit Cyaniden erfolgt keine Reaktion. Eine andere Auffassung

der Reaktion ist auch bei DIMROTH schon angedeutet, aber nicht klar ausgesprochen worden. Er findet, daß auch durch Zusatz von Natriumacetat zum Quecksilber-2-chlorid keine Mercurierung erreicht werden kann. Er erklärt das richtig, indem er annimmt, daß eine Natriumacetat-Quecksilber-2-chloridlösung sich nicht wie eine Lösung verhält, in der die Ionen Na^+ , Hg^{++} , $\text{CH}_3\text{COO}'$ und Cl' nebeneinander existieren. Das Quecksilber-2-chlorid dissoziiert eben nur sehr wenig.

In dieser Tatsache liegt u. E. die Erklärung für das Verhalten des Quecksilber-2-chlorids gegenüber mercurierbaren Substanzen. Es ist einfach auf Grund der starken homöopolaren Bindung in diesem Salz nicht möglich, daß ein Cl mit einem H des aromatischen Kerns austritt.

Im Falle des 8-Oxychinolins haben wir uns vorzustellen, daß zunächst die in 5- und 7-Stellung befindlichen starken Restfelder, die die Angreifbarkeit des Moleküls in analogen Fällen bedingen, das Quecksilbersalz anziehen. In heteropolaren Salzen findet sodann leicht Säureabspaltung statt, was in Salzen mit homöopolarer Bindung infolge der stärkeren Bindung zwischen Metall und Anion nicht möglich ist. Wir erhalten dann nur durch Nebenvalenz gebundene Molekülverbindungen.

Diese Vorstellungen genügen gerade für das 8-Oxychinolin allein nicht. Dort haben wir, was bisher unerwähnt blieb, noch mit einem weiteren Faktor zu rechnen. Dieser wird dargestellt durch die Affinität des Stickstoffs im Pyridinkern, der im 8-Oxychinolin koordinativ ungesättigt ist, und daher ebenfalls über ein starkes Restfeld verfügt. (Vgl. Innerkomplexe des Oxins¹⁾ mit fast sämtlichen Schwermetallen S. 1.)

Die tatsächlichen Ergebnisse der angestellten Versuche bringen das deutlich zum Ausdruck²⁾.

Bei der Einwirkung von einem Mol 8-Oxychinolin auf ein Mol Quecksilber-2-chlorid findet eine Säureabspaltung statt, und zwar gemäß der Gleichung:



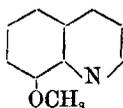
¹⁾ BERG führte für 8-Oxychinolin die Abkürzung „Oxin“ ein.

²⁾ Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß nur die Abspaltung von HCl aus HgCl_2 und einer aromatischen HC-Gruppe nach dem Gesagten unmöglich erscheint. In Fällen, in denen Wasserstoff an Stickstoff gebunden ist, kann auch bei homöopolaren Salzen die Säure austreten, was ja aus der Bildung des Präzipitates (NH_2HgCl) aus NH_3 und HgCl_2 hervorgeht.

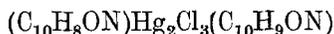
Die auftretende Salzsäure konnte qualitativ nachgewiesen werden. Außerdem fanden wir bei mehrmaliger Darstellung des Körpers nach häufigem Auswaschen bei der Analyse stets die gleichen Werte, die die Summenformel: $(C_9H_7ON) \cdot Hg_2Cl_3(C_9H_6ON)$ fordern. Eine Molekulargewichtsbestimmung stand im Einklang mit dieser Formel.

Über den grundsätzlichen Verlauf der Reaktion blieb daher kein Zweifel.

Es ist zunächst zu entscheiden, ob das Wasserstoffatom zur Bildung der Säure von der Hydroxylgruppe oder von einer Stelle des Kerns geliefert wird. Deshalb haben wir an Stelle des 8-Oxychinolins das 8-Methoxychinolin oder o-Chinanisol, $C_{10}H_9ON$,



auf $HgCl_2$ unter gleichen Bedingungen einwirken lassen. Wir erhielten einen weißen, dicken Niederschlag, der sich nach wiederholtem Waschen mit Alkohol als nach der Formel:



zusammengesetzt erwies. Dieser Körper ist dem aus 8-Oxychinolin erhaltenen analog. Durch diese Übereinstimmung erscheint eine Beteiligung des Wasserstoffs der OH-Gruppe unter Phenolatbindung des Quecksilbers an der Reaktion ausgeschlossen.

Weiter läßt sich aus dem Verhalten dieser beiden Körper gegen Ammoniumsulfid, von dem das Quecksilber jeweils quantitativ gefällt wurde, der Ersatz eines Kernwasserstoffs nicht rechtfertigen.

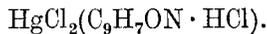
Zu einer, wenn auch nur teilweisen Erklärung gelangt man nur, wenn man sich an das, was über Stickstoff-Quecksilberbindungen bekannt ist, erinnert. Körper mit solcher Bindung geben nach $PESCl^1$) die von uns mit Ammoniumsulfid erhaltene Reaktion. Um aber eine feste N-Hg-Bindung in unserem Falle zu erhalten, müßte sich am Stickstoff des Pyridinkerns ein abspaltbares H-Atom befinden. Dies würde eine komplizierte Umlagerung des gesamten 8-Oxychinolinmoleküls erfordern, die wohl theoretisch möglich wäre, für die jedoch jede Analogie im sonstigen Verhalten des Körpers fehlt.

Da die Konstitution des Quecksilberkomplexes für das Folgende unwesentlich ist, begnügen wir uns mit der schon angegebenen

¹⁾ · $PESCl$, Z. anorg. Chem. **32** (1902), 227.

Summenformel, weil die Versuche zur Ermittlung einer genauen Konstitution fehlgeschlagen sind. Als wichtige Tatsache haben wir lediglich zu verzeichnen, daß das starke Restfeld des Stickstoffs im 8-Oxychinolin bei diesen Reaktionen eine wesentliche Rolle spielt. Es lag daher der Gedanke nahe, durch Ausschalten dieses dem Stickstoff zugeordneten Restfeldes die schon erwähnten, am Kern befindlichen Felder der 5- und 7-ständigen C-Atome mehr zur Geltung zu bringen. Dies konnte auf verschiedene Weise leicht bewerkstelligt werden, indem nämlich der Stickstoff durch Überführung in die Ammoniumbindung, beispielsweise in 8-Oxychinolinchlorhydrat, koordinativ abgesättigt wurde.

Löst man den Körper von der Formel $(C_9H_7ON)Hg_2Cl_3(C_9H_6ON)$ in wenig verdünnter heißer Salzsäure, so findet eine Spaltung des Komplexes statt. Die Säure bildet mit dem 8-Oxychinolin das 8-Oxychinolinchlorhydrat, und beim Erkalten scheidet sich in schönen gelben Nadeln ein Körper aus von der Formel:



Eine analoge Verbindung wurde aus dem farblosen Quecksilberkomplex des 8-Methoxychinolins auf die gleiche Weise erhalten. Auch hier entstehen schöne gelbe Nadeln, die aus Wasser oder Alkohol umkristallisiert werden können. Sie besitzen die Formel: $HgCl_2(C_{10}H_9ON \cdot HCl)$. Der Beweis für unsere Auffassung erschien uns erbracht, als es uns gelang, dieselben Körper aus einer wäßrigen konzentrierten Lösung von Quecksilber-2-chlorid mittels einer gleichen Lösung von salzsaurem 8-Oxy- bzw. 8-Methoxychinolin auszufällen. Auch in diesen Fällen kristallisieren nach einigem Stehen die gleichen nadelförmigen Niederschläge aus.

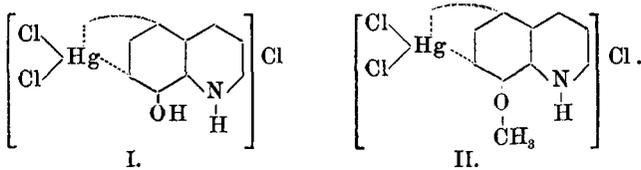
Es handelt sich bei der Bildung dieser Körper um reine Additionsreaktionen des Quecksilber-2-chlorids mit 8-Oxy- bzw. 8-Methoxychinolin, hervorgerufen durch die den Körpern eigenen Restvalenzen.

Ein Versuch, das 5,7-dibrom-8-oxychinolin, sowie das 5,7-dinitro-8-oxychinolin zu analogen Reaktionen zu veranlassen, schlug fehl in Übereinstimmung mit den oben ausgeführten theoretischen Erörterungen. Bei diesen Körpern ist infolge der Substitution in 5- und 7-Stellung kein Restfeld vorhanden, so daß die Bildung solcher Komplexe ausbleiben muß.

Diese Tatsache bildet gleichzeitig eine Stütze für unsere Auffassung, daß diese Anlagerungsreaktion eben in dieser im nicht substituierten Molekül besonders exponierten 5,7-Stellung angreift.

Eine Mitwirkung des Sauerstoffs der OH-Gruppe erscheint bei dem gleichartigen Verhalten des 8-Methoxychinolins ausgeschlossen.

Aus diesen Erwägungen resultieren für die beiden Körper folgende Strukturformeln:



Der 8-Oxy- bzw. 8-Methoxychinoloniumrest besetzt in dem vierzähligen Komplex, dessen Zentralatom Hg ist, zwei Koordinationsstellen; das eine Cl-Atom steht, wie später noch erörtert wird, in der zweiten Sphäre.

Wir bezeichnen den ersten Körper als Dichlor-8-oxychinolonium-Quecksilber-2-chlorid, den zweiten entsprechend als Dichlor-8-methoxychinolonium-Quecksilber-2-chlorid.

Wenn diese Auffassungen stimmten, ließe sich auch die Existenz eines Dichlor-8-oxychinolonium-Quecksilber-2-sulfates vermuten. Es wurde tatsächlich erhalten und zwar sowohl aus Quecksilber-2-chlorid und dem betreffenden 8-Oxy- bzw. 8-Methoxychinolonium-sulfat, als auch durch Behandeln von $(C_9H_7ON)Hg_2Cl_3(C_9H_6ON)$ oder $(C_{10}H_9ON)Hg_2Cl_3(C_{10}H_8ON)$ mit Schwefelsäure. Es sind in gelben Nadeln kristallisierende Körper mit folgenden Formeln: a) Dichlor-8-oxychinolonium-Quecksilber-2-sulfat, $(Cl_2HgC_9H_8ON)_2SO_4$, bzw. b) Dichlor-8-methoxychinolonium-Quecksilber-2-sulfat $(Cl_2HgC_9H_7OCH_3N)_2SO_4$.

Das Verhalten dieser Körper entspricht vollkommen ihren Formeln. Sie lösen sich leicht in Wasser und reagieren dann sauer. Das Quecksilber läßt sich durch Schwefelammonium, besser noch durch Schwefelwasserstoff quantitativ fällen.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der von uns gegebenen Formel wurde auf physikalisch-chemischem Wege angestrebt, indem wir die Leitfähigkeit einer wäßrigen Lösung von Dichlor-8-oxychinolonium-Quecksilber-2-chlorid untersuchten. Bekanntlich gibt uns das Maß derselben in hinreichender Verdünnung einen Aufschluß über die Anzahl der in Lösung befindlichen Ionen. In der nachfolgenden Tabelle haben wir die Werte, die von uns für die spezifische und molare Leitfähigkeit ermittelt wurden, für $\frac{1}{64}$, $\frac{1}{128}$ und $\frac{1}{512}$ molare Lösungen zusammengestellt.

φ	κ_{20}	λ_v	δ
64	0,002036	130,34	4,32 13,72
128	0,001052	134,66	
512	0,000290	148,38	

Wir sehen sofort, daß für $\varphi = 512 \lambda_v$ schon eine deutliche Abweichung von den bekannten Gesetzmäßigkeiten dieser Größe bei wachsender Verdünnung zeigt. Es ist dies auf eine bereits stark merkliche Sekundärdissoziation zurückzuführen. Dennoch kann man schon aus den Werten von λ_v für die beiden ersten Verdünnungsgrade den Grenzwert ungefähr ermitteln, dem λ_v für $v = \infty$ zustrebt. Die Differenz der λ_v -Werte für die ersten beiden Verdünnungsgrade beträgt 4,32. Da diese Differenz bei normaler Dissoziation für jeden folgenden Verdünnungsgrad immer kleiner wird, müßte sie bei 4facher Verdünnung unserer ursprünglichen $1/64$ molaren Lösung kleiner als $4 \times 4,3 = 17,2$ sein. λ_v für $1/1052$ molare Lösung müßte also kleiner sein als 147,2. Dieser Wert entspricht seiner Größenordnung nach der molaren Leitfähigkeit eines binären Elektrolyten. Wir können somit annehmen, daß bei mäßiger Verdünnung das Dichlor-8-oxychinolonium-Quecksilber-2-chlorid entsprechend der aufgestellten Formel in zwei Ionen zerfällt.

Erwähnt muß schließlich noch werden, daß die am Quecksilber-2-chlorid beobachteten Reaktionen mit 8-Oxychinolin nicht ohne weiteres auf andere homöopolar gebundenen Quecksilberverbindungen übertragen werden können. So reagiert Quecksilber-2-cyanid in der beschriebenen Weise nicht mit 8-Oxychinolin. Auch mit Quecksilber-2-jodid konnte kein entsprechender Komplex erhalten werden.

Jedoch konnte die bisher erörterte Auffassung an dem Beispiel eines anderen homöopolaren Körpers, des Wismut-3-chlorids, studiert werden.

2. Verbindungen mit Wismut.

War der Gedanke richtig, daß gerade die Homöopolarität des Quecksilber-2-chlorids für das Versagen der Mercurierung und für das Auftreten rein molekularer Reaktionen verantwortlich sein sollte, so mußte im Falle des 8-Oxychinolins auch die Einwirkung sonstiger homöopolarer Metallsalze von Interesse sein. Von uns wurde das Wismut-3-chlorid gewählt.

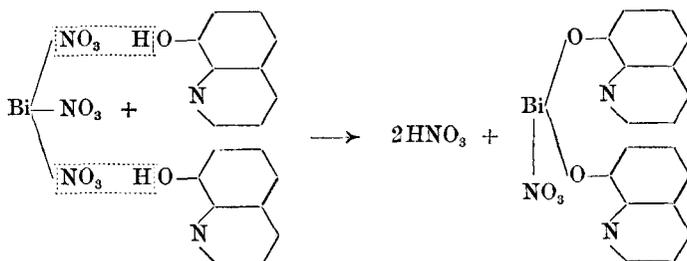
Zunächst wurde jedoch das Verhalten heteropolarer Wismutverbindungen gegenüber 8-Oxychinolin betrachtet.

Es gibt in der Arzneimittelfabrikation eine ganze Reihe von Wismutoxychinolin-Präparaten¹⁾, die alle wohl eine Phenolatbindung des Wismuts besitzen. Sie werden meist aus Wismut-3-nitrat oder Oxyhalogeniden dargestellt und durch energische Einwirkung dieser Salze auf das 8-Oxychinolin oder seine Abkömmlinge erhalten. Schon die Tatsache, daß unter diesen Abkömmlingen meist in 5,7-Stellung substituierte 8-Oxychinoline verwandt werden, läßt die Annahme von kernsubstituierten Wismutverbindungen ausschließen, die im übrigen auch keinesfalls so leicht wie die Quecksilbersubstitutionsprodukte zu erhalten wären.

Wir haben eine klare Wismut-3-nitrat-Mannitlösung mit einer alkoholischen Lösung von 8-Oxychinolin gefällt. Der gelbe Körper, den wir erhielten, hatte die Formel: $\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$.

Nach VANINO²⁾ sind in einer Wismut-3-nitrat-Mannitlösung die Reste der Salpetersäure ganz oder teilweise durch Mannitreste ersetzt. Für je einen verdrängten Nitratrest tritt ein entsprechendes Mannitradikal an das Wismut. Diese Wismut-Mannitkomplexe, in denen auch ein Teil des Nitrates enthalten sein kann, unterliegen nun nicht mehr der Hydrolyse und, da sie löslich, halten sie das Wismut mit in Lösung.

Bringt man zu einer derartigen Lösung 8-Oxychinolin, beispielsweise in 5%iger alkoholischer Lösung, so tritt das 8-Oxychinolin an die Stelle des Mannits und verdrängt diesen aus dem Komplex. Infolge seiner Schwerlöslichkeit fällt der 8-Oxychinolinkomplex aus. Der Mannit, der vollkommen verdrängt wurde, kann aus dem Filtrat der Fällung beim Eindampfen fast restlos wiedergewonnen werden. Hieraus geht hervor, daß der Mannit für die Reaktion selbst nur die Rolle spielt, das Wismut in Lösung zu halten. Mit anderen Worten: Die prinzipielle Reaktion findet so statt, als wenn nur Wismut-3-nitrat und 8-Oxychinolin aufeinander wirkten. Die Reaktion ist daher so zu formulieren:

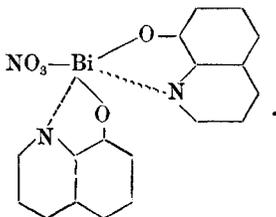


¹⁾ Höchst, D.R.P. 416329; Behringwerke D.R.P. 415095; MERCK, N. J., A.P. 1485380; BAEYER, D.R.P. 282455; BAEYER, D.R.P. 283825.

²⁾ VANINO u. HARTL, Journ. prakt. Chem. II, 74 (1906), 142.

Die Hauptstütze für die Annahme einer Phenolatbindung bildet die Tatsache, daß eine Wismut-3-nitrat-Mannitlösung nicht mit 8-Methoxychinolin reagiert. Auch das Verhalten des beschriebenen Körpers gegenüber Natronlauge steht im Einklang mit der beschriebenen Formel. Er wird nur sehr schwer von ihr angegriffen. Der Hydrolyse war der Körper erst dann zugänglich, als er mit starker Säure in Lösung gebracht worden war, allmählich neutralisiert und zuletzt mit Wasser verdünnt worden war. Die Hydrolysenprodukte sind sehr uneinheitlich, enthalten jedoch in jedem Falle einen wechselnden Prozentsatz von 8-Oxychinolin.

Wir halten den Körper für ein inneres Phenolat, entsprechend den von BERG und HAHN (l. c.) beschriebenen Verbindungstypen, der jedoch, und darin unterscheidet er sich von diesen, einen Nitratrest im Komplex enthält. Wir nannten ihn: Wismutmononitrat-di-8-oxychinolinat und erteilten ihm die Formel:



Die Nebervalenzbindung läßt sich nicht ohne weiteres beweisen; sie sei hier nur in Analogie zu den von BERG und HAHN untersuchten Metallkomplexen angenommen. Wir sehen, daß das Wismut in seinen heteropolaren Salzen bis zu einem gewissen Grade ähnlich den anderen Schwermetallen reagiert.

Anders ist es beim Wismut-3-chlorid. Bringt man dieses in einer Acetonlösung mit 8-Oxychinolin zusammen, so resultiert ein gelber voluminöser Körper, der bald in eine braune amorphe Form übergeht. Infolge seiner Instabilität ließ dieser Körper sich nicht in analysenreiner Form gewinnen. Auch mit 8-Methoxychinolin ist der analoge Körper erhältlich. Dieser zerfällt jedoch noch viel rascher unter Bildung einer amorphen Modifikation.

Diese Körper sind vermutlich zu vergleichen mit jenen, die unter ähnlichen Umständen aus dem Quecksilber erhalten wurden. Das zeigt ihr folgendes Verhalten: Mit wenig verdünnter Salzsäure gehen sie beim Erwärmen klar in Lösung, und es scheiden sich in jedem Falle nach einigem Stehen schöne gelbe Nadeln ab. Diese können aus Alkohol umkristallisiert werden und enthalten dann ein Mol

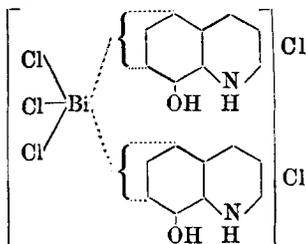
Kristallalkohol. Sie zeigen, wie die Quecksilberverbindungen, scharfe Schmelzpunkte. Ihre Formeln sind:



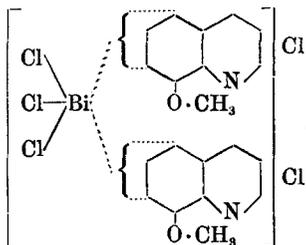
Wir bezeichnen sie als Trichlor-di-8-oxychinolonium-Wismut-3-chlorid bzw. Trichlor-di-8-methoxychinolonium-Wismut-3-chlorid. Für eine Konstitutionsformel, die den für die Quecksilber-2-verbindungen gefundenen analog wäre, sind folgende Überlegungen anzustellen:

Wenn das Wismut in diesen Körpern die Koordinationszahl 6 besitzt, so müßte ein Oxychinolin-chlorhydratmolekül im Komplex einmal zwei, das andere Mal eine Stelle besetzen. Man könnte dann annehmen, daß das übrigbleibende Restfeld des einen Oxychinolin-chlorhydratmoleküls die Kristallalkoholanlagerung verursacht. Andererseits könnte man auch das Wismut als koordinativ 5-wertig ansprechen, indem das 8-Oxychinolinchlorhydrat in den Komplexen nur je eine Stelle besetzt. Die Richtung der Nebenvalenzkräfte ergäbe sich dann als Komponente der von den beiden exponierten 5,7-ständigen O-Atomen ausgehenden Restfelder. Dann wären die Formeln so anzunehmen:

a) Trichlor-di-8-oxychinolonium-Wismut-3-chlorid



b) Trichlor-di-8-methoxychinolonium-Wismut-3-chlorid



In diesem Falle würde das koordinativ ungesättigte Wismut die Anlagerung des Kristallalkohols bewirken.

Im übrigen dürften die beiden erwähnten Möglichkeiten keine unüberbrückbaren Gegensätze bilden. Denn schließlich wird der

Kristallalkohol an den ganzen Komplex angelagert, dessen Restfeld aus den Restvalenzen der einzelnen Liganden und des Zentralatoms resultiert. Es erscheint uns durchaus müßig, nach den Auffassungen, die WERNER¹⁾ von der rein stereomotorischen Bedeutung der Koordinationszahl hatte, über das Vorhandensein einer Koordinationszahl 5 für Wismut zu streiten. Wenn in bestimmten Fällen ein einziges Molekül auf Grund seiner räumlichen Ausdehnung zwei Koordinationsstellen besetzen kann, dann scheint es uns besonders im Hinblick auf die moderne Valenzfeldauffassung durchaus möglich, daß zwei Moleküle drei Koordinationsstellen besetzen können, wenn ihre räumliche Konfiguration entsprechend gestaltet ist.

Das Trichlor-di-8-oxychinolonium-Wismut-3-sulfat, $[\text{BiCl}_3 \cdot (\text{C}_9\text{H}_8\text{ON})_2]\text{SO}_4$, wurde ebenfalls von uns dargestellt, indem wir ein Gemenge von 1 Mol Wismut-3-chlorid mit 2 Molen 8-Oxychinolin in der ausreichenden Menge 2 n-Schwefelsäure heiß lösten. Beim Erkalten schied sich der Körper ab, der aus Alkohol in feinen gelben Nadeln auskristallisierte. Er enthielt ebenfalls 1 Mol Kristallalkohol.

Der entsprechende Körper des 8-Methoxychinolins wurde aus Mangel an dem sehr schwer zugänglichen Ausgangsmaterial nicht mehr dargestellt.

Aus 5,7-substituiertem 8-Oxychinolin, z. B. 5,7-dibrom- und 5,7-dinitro-8-oxychinolin wurden mit Wismut-3-chlorid keine Reaktionsprodukte erhalten.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Quecksilber-2-chlorid auf 8-Oxychinolin.

14,5 g (= 0,1 Mol) 8-Oxychinolin und 27 g (= 0,1 Mol) Quecksilber-2-chlorid wurden in je 100 cm³ 96%igem Alkohol gelöst. Beim Zusammengießen der beiden Lösungen entstand sofort ein dicker gelber Niederschlag, der nach einigem Stehen abfiltriert und gut mit Alkohol ausgewaschen wurde.

Er wurde im Vakuum über Paraffinschnitzeln getrocknet. Bei 199° zersetzte er sich ohne zu schmelzen. Ausbeute: 23 g.

Aus nachstehender Analyse ergibt sich die Formel:



Ber. C	27,08	N	3,52	Cl	13,35	Hg	50,35	Oxin	36,3
Gef. „	27,26	„	3,58	„	13,24	„	50,19	„	36,8
					13,73		50,05		

¹⁾ A. WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie, neu bearbeitet von P. PFEIFFER, V. Aufl. 1923, S. 43, 53, 226f.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes erfolgte nach FROMM¹⁾ in Naphthalin, da der Schmelzpunkt des Camphers zu hoch liegt. 0,0368 g Substanz in 6,1060 g Naphthalin ergaben 0,5° Depression, woraus sich das Molekulargewicht zu 836,5 ergab (berechnet für $C_{18}H_{14}O_2N_2Cl_3Hg_2$: 797,8).

Aus der Mutterlauge des oben erhaltenen Körpers konnte durch Einengen, jedoch auch durch Verdünnen mit Wasser ein nicht zu trennendes Gemisch von Körpern erhalten werden. Ein ähnliches Gemisch resultiert beim Behandeln einer wäßrigen Quecksilber-2-chloridlösung mit 5%iger alkoholischer 8-Oxychinolinlösung.

Darstellung von 8-Methoxychinolin.

Nach BEDALL und FISCHER²⁾ wurden molekulare Mengen von 8-Oxychinolin, Jodmethyl und Ätzkali in methylalkoholischer Lösung am Rückflußkühler so lange erhitzt, bis der Geruch nach Methyljodid verschwunden war. Der Holzgeist wurde sodann abdestilliert und der Rückstand im Extraktionsapparat mit Äther erschöpfend ausgezogen. Der ätherische Auszug hinterließ beim Abdampfen ein schweres Öl, aus dem beim Destillieren bei 265—268° ein hellgelbes, fluoreszierendes Öl gewonnen wurde. Dieses Öl wurde von BEDALL und FISCHER als 8-Methoxychinolin angesprochen.

Da jedoch FEYES und PAIRA³⁾ auf anderem Wege ein festes Chinanisol, das nach ihren Angaben bei 46,5° schmolz und bei 232° siedete, erhielten, haben wir das von uns erhaltene Öl einer nochmaligen Destillation und zwar im Vakuum unterworfen. Wir erhielten so bei 167° und 28 mm Druck ein fast farbloses Öl, das mit einer Eis-Kochsalzmischung gekühlt beim Reiben zu farblosen nadel-förmigen Kristallen erstarrte. Nachdem sie auf einem Tonteller abgepreßt und aus Äther umkristallisiert wurden, zeigten sie einen Schmelzpunkt von 29°. Die Ausbeute war gering, sie betrug nur bis 12% der Theorie.

Ein Versuch, das 8-Methoxychinolin durch direkte Methylierung des 8-Oxychinolins mit Diazomethan in ätherischer Lösung zu erhalten, schlug fehl.

Analyse: Für $C_{16}H_9ON$

Ber. C	75,5	H	5,7	N	8,83
Gef. „	75,01	„	5,33	„	8,76.

¹⁾ FROMM u. FRIEDRICH, Chem. Zbl. 1926, II, 1079.

²⁾ BEDALL u. FISCHER, Ber. 14 (1881), 2510.

³⁾ FEYES u. PAIRA, Bull. Soc. ind. Mulhouse 72, 239—244.

Einwirkung von Quecksilber-2-chlorid auf 8-Methoxychinolin.

5,7 g 8-Methoxychinolin und 14 g Quecksilber-2-chlorid wurden wieder in je 100 cm³ Alkohol gelöst. Diesmal fällt beim Zusammen gießen der Lösungen ein weißer Niederschlag aus. Er wurde behandelt wie der bei 8-Oxychinolin auf analoge Weise erhaltene. Mit Alkohol gewaschen zersetzt er sich bei 246° ohne zu schmelzen. Die Analyse lieferte die Formel:

$$(C_{10}H_9ON)Hg_2Cl_3(C_{10}H_8ON).$$

Ber.: C	29,05	N	3,39	Cl	12,8	Hg	49,18
Gef.: „	28,2	„	3,45	„	12,0	„	49,6
			3,31				49,9

Auch in diesem Falle konnte aus dem Filtrat durch Einengen oder Verdünnen mit Wasser ein Gemisch uneinheitlicher Körper erhalten werden.

Darstellung von Dichlor-8-oxychinoloniumquecksilber-2-chlorid.

a) Aus $(C_9H_7ON)Hg_2Cl_3(C_9H_6ON)$ mit HCl.

5 g des Komplexes wurden in der eben ausreichenden Menge 2 n-HCl heiß gelöst. Beim Erkalten schieden sich schöne gelbe Nadeln aus. Sie wurden abfiltriert, aus Alkohol mehrmals umkristallisiert und schmolzen nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator bei 215°. Ausbeute 2 g.

b) Aus $HgCl_2$ und 8-Oxychinolinchlorhydrat.

3 g 8-Oxychinolin wurden in 15 cm³ 2 n-HCl gelöst und mit 5,5 g Quecksilber-2-chlorid, in wenig Wasser gelöst, versetzt, und die Lösung über Nacht stehengelassen. Die abgeschiedenen gelben Nadeln wurden aus Alkohol umkristallisiert und wie oben getrocknet. Schmelzpunkt 215°. Ausbeute 2,5 g.

Analyse: Für $C_9H_8ON \cdot Cl_3Hg$.

Ber.: C	23,8	N	3,09	Cl	23,4	Hg	44,3	Oxin	32,0
Gef.: „	24,6	„	3,02	„	22,6	„	43,94	„	31,4.
	23,8						43,94		

Darstellung von Dichlor-8-methoxychinoloniumquecksilber-2-chlorid.

a) Aus $(C_{10}H_9ON)Hg_2Cl_3(C_{10}H_8ON)$ und HCl.

5 g des Komplexes wurden in heißer 2 n-HCl gelöst. Beim Erkalten kristallisierte in feinen Nadeln ein hellgelber Körper aus. Er wurde in Alkohol umkristallisiert und schmolz nach dem Trocknen im Vakuum bei 224°. Ausbeute 2,5 g.

b) Aus $HgCl_2$ und 8-Methoxychinolinchlorhydrat.

3,5 g o-Chinanisol wurden in 10 cm³ 2 n-HCl gelöst; dazu gaben wir eine Lösung von 5,5 g Quecksilber-2-chlorid in wenig heißem Wasser. Nach mehreren Stunden hatten sich gelbe Nadeln aus der Lösung abgeschieden, die aus Alkohol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet wurden. Ausbeute 3 g. Schmelzpunkt 224°.

Analyse: Für C₁₀H₁₀ONCl₃Hg

Ber.: C 25,7	N 3,00	Cl 22,8	Hg 42,95
Gef.: „ 25,3	„ 3,05	„ 22,3	„ 43,46.

Darstellung von Dichlor-8-oxychinoloniumquecksilber-2-sulfat.

a) Durch Einwirkung von H₂SO₄ auf (C₉H₇ON)Hg₂Cl₃(C₉H₆ON). 5 g des Komplexes gingen mit wenig heißer 2 n-H₂SO₄ in Lösung und hieraus schied sich nach mehrstündigem Stehen in hellgelben Nadeln ein Körper aus, der, durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt, den Schmelzpunkt 185° zeigt.

b) Der gleiche Körper wurde erhalten, als man 3 g 8-Oxychinolin in 10 cm³ 2 n-H₂SO₄ gelöst und die heiße Lösung mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 5,5 g Quecksilber-2-chlorid versetzt hatte. Gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 185°.

Analyse: Für C₁₈H₁₆O₆N₂Cl₂SHg₂

Ber.: C 23,1	N 3,00	Cl 15,2	H ₂ SO ₄ 10,5	Hg 43,0	Oxin 31,5
Gef.: „ 23,2	„ 2,88	„ 14,8	„ 10,8	„ 42,6	„ 31,3.
			10,7	42,4	

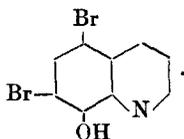
Darstellung von Dichlor-8-methoxychinoloniumquecksilber-2-sulfat.

Auch der aus 8-Methoxychinolin erhaltene Komplex ließ sich mit wenig 2 n-H₂SO₄ in Lösung bringen, aus der ein Körper in gelben Nadeln auskristallisierte.

Der gleiche Körper wurde jedoch besser erhalten, als wir 3,7 g Quecksilber-2-chlorid mit einer 8-Methoxychinolinsulfatlösung, die durch Auflösen von 1,5 g 8-Methoxychinolin in der gerade ausreichenden Menge 2 n-H₂SO₄ erhalten wurde, zusammenbrachten. Die gelben Nadeln wurden aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 0,9 g. Schmelzpunkt 192°.

Analyse: Für C₂₀H₂₀O₆N₂Cl₂SHg₂

Ber.: Hg 41,83
Gef.: „ 41,59.

Darstellung von 5,7-Dibrom-8-oxychinolin.

Nach der von BEDALL und FISCHER¹⁾ angegebenen Methode konnten nur relativ schlechte Ausbeuten erhalten werden. Darum wurde wie folgt verfahren:

7,5 g 8-Oxychinolin wurden in 250 cm³ Eisessig gelöst und unter ständigem Rühren tropfenweise mit Brom versetzt. Der Überschuß von nicht umgesetztem Brom wurde mit Bisulfidlösung entfernt. Der abgeschiedene, schmutziggelbe Körper, der in der Hauptsache aus Dibromoxychinolinacetat bestand, wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Er wurde sodann in 10%igem Ammoniakwasser suspendiert, und die Flüssigkeit 15 Minuten gekocht. Es resultierte nunmehr ein weißer Körper, der nach dem Absaugen an der Luft getrocknet und dann aus Benzol umkristallisiert wurde. Ausbeute: 12 g.

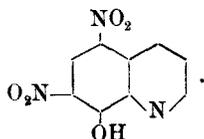
Analyse: Für C₉H₆ONBr₂

Ber.: C 35,57	H 1,66
Gef.: „ 35,68	„ 1,57.

Einwirkung von Quecksilber-2-chlorid auf 5,7-dibrom-8-oxychinolin.

6 g Dibromoxychinolin wurden in der ausreichenden Menge Alkohol gelöst und mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von 7 g Quecksilber-2-chlorid versetzt. Ein Niederschlag trat nicht auf, und die Farbe der Lösung blieb fast unverändert. Beim Einengen der Lösung fiel zunächst unverändertes Dibromoxychinolin aus. Nach völligem Verdampfen des Lösungsmittels konnte neben den Kristallen der Ausgangsprodukte unter dem Mikroskop in geringer Menge ein Körper von brauner Farbe entdeckt werden. Es gelang nicht, ihn zu identifizieren. Die Art der Entstehung sowie sein Aussehen deuteten nicht darauf hin, daß er mit den analogen Reaktionsprodukten aus Quecksilber-2-chlorid und 8-Oxychinolin zu vergleichen wäre. Auch ein Versuch, das Dibromoxychinolin in einer Acetonlösung mit Quecksilber-2-chlorid in Reaktion zu bringen, führte zu keinem anderen Ergebnis.

¹⁾ BEDALL u. FISCHER, Ber. 14 (1881), 1367.

Darstellung von 5,7-Dinitro-8-oxychinolin

Nach N. STEIGER¹⁾ wurden 5 g 8-Oxychinolin unter Zusatz von 2 g Quecksilber-2-nitrat als Katalysator mit 100 cm³ 28%iger Salpetersäure mehrere Stunden im Erlenmeyerkolben am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Das abgeschiedene, grüne Kristallpulver wurde abgenutscht und mit 20 g Ätzkali und 700 cm³ Wasser weitere 2 Stunden gekocht. Die Lösung wurde heiß filtriert, und beim Erkalten schied sich das gelbe Kaliumsalz des Dinitrooxychinolins aus. Es wurde abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Das so gereinigte Salz wurde sodann in Wasser suspendiert und mit mäßig verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht. Nach kurzem Stehen schied sich die freie Nitroverbindung in gelber kristalliner Form ab. Sie wurde mit Wasser und Alkohol gewaschen und war nach dem Trocknen völlig rein.

Analyse: Für C₉H₅O₅N₃

Ber.: C 45,95	H 2,8
Gef.: „ 45,90	„ 2,4.

Einwirkung von Quecksilber-2-chlorid auf 5,7-Dinitro-8-oxychinolin.

Es wurden wechselnde Mengen von Quecksilber-2-chlorid und Dinitrooxychinolin miteinander in Reaktion zu bringen versucht. Es trat jedoch in der angewandten alkoholischen Lösung kein Niederschlag auf; ebenso veränderte sich nicht wesentlich die Farbe der Lösung. Das gleiche ist zu sagen für die Versuche, die in Acetonlösung angestellt wurden. Das Quecksilber-2-chlorid reagiert also mit dem 5,7-Dinitro-8-oxychinolin nicht.

Einwirkung von Wismut-3-chlorid auf 8-Oxychinolin.**Darstellung**

von Trichlor-di-8-oxychinolonium-Wismut-3-chlorid.

8 g Wismut-3-chlorid und 11 g 8-Oxychinolin wurden in je 50 cm³ Aceton gelöst. Beim Zusammengießen der beiden Lösungen entstand ein dicker gelber Niederschlag, der abgesaugt und mit Aceton gewaschen wurde. An der Luft und im Vakuumexsiccator veränderte

¹⁾ N. STEIGER, Diss. Würzburg 1915, S. 41.

er sich rasch, indem er sich in einen amorphen, gelbbraunen Körper verwandelte, der keine übereinstimmenden Analysenwerte ergab. Behandelte man jedoch diesen Körper mit 2 n-HCl, so ging er glatt in Lösung. Aus dieser Lösung schieden sich beim Stehen über Nacht gelbe Nadeln ab, die abfiltriert und nach dem Umkristallisieren aus Alkohol im Vakuum getrocknet wurden. Die Substanz kristallisierte mit 1 Mol Kristallalkohol. Schmelzpunkt 208°.

Es gelang uns, den gleichen Körper zu erhalten, als wir ein Gemisch von 2 g Wismut-3-chlorid und 3 g 8-Oxychinolin in wenig 2 n-HCl durch Erwärmen lösten. Beim Abkühlen fielen gelbe Nadeln aus, die in Alkohol umkristallisiert den obigen Schmelzpunkt zeigten.

Analyse: Für $C_{20}H_{22}O_2N_2Cl_5Bi$

Ber.: C	33,1	H	3,07	Cl	24,5	Bi	28,7	Oxin	40,1
Gef.: „	33,2	„	3,70	„	25,3	„	28,9	„	39,1.

Einwirkung von Wismut-3-chlorid auf 8-Methoxychinolin.

Darstellung von Trichlor-di-8-methoxychinolonium-Wismut-3-chlorid.

In je 10 cm³ Aceton wurden 1 g Wismut-3-chlorid und 1,5 g 8-Methoxychinolin gelöst. Beim Zusammengießen der Lösungen entstand zunächst ein voluminöser Niederschlag, der sich sofort in einen braunen amorphen Körper von sehr viel geringerem Volumen verwandelte. Er wurde durch Abgießen des Lösungsmittels isoliert und mit 2 n-HCl versetzt, bis er in Lösung ging. Aus dieser Lösung schieden sich, wenn nicht zu viel Salzsäure angewandt wurde, durchscheinende gelbe Nadeln ab, die aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 112° zeigten. Sie besaßen 1 Mol Kristallalkohol. Ausbeute: 0,5 g.

Infolge der geringen Menge Substanz wurde nur eine Wismutbestimmung gemacht.

Analyse: Für $C_{22}H_{26}O_3N_2Cl_5Bi$

Ber.: Bi	27,7
Gef.: „	27,85.

Darstellung von Trichlor-8-oxychinolonium-Wismut-3-sulfat.

Ein Gemisch von 2 g Wismut-3-chlorid und 3 g 8-Oxychinolin wurde in 20 cm³ 2 n-H₂SO₄ heiß gelöst. Beim Abkühlen schieden

sich hellgelbe Nadeln ab, die aus Alkohol umkristallisiert wurden. Sie enthalten ebenfalls 1 Mol Kristallalkohol. Schmelzpunkt 201°.

Analyse: Für $C_{20}H_{22}O_7N_2Cl_3SBI$

Ber.: H_2SO_4	13,10	Bi	27,72
Gef.: „	12,77	„	26,86.

Darstellung von Wismutmononitrat-di-8-oxychinolinat.

Um das leicht hydrolysierbare Wismut-3-nitrat in Lösung zu bringen, verfahren wir nach VANINO (l. c.), indem wir 5 g des Nitrates mit 2 g Mannit im Mörser zu einer klebrigen Masse zerrieben, die sich dann klar in Wasser löste. Auf Zusatz einer 5%igen alkoholischen Lösung von 8-Oxychinolin fiel ein feinkörniger, gelber Niederschlag aus. Als die Fällung beendet war, wurde abgesaugt, mit Alkohol, dann mit wenig Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 90° 8 Stunden getrocknet. Der so erhaltene Körper zersetzte sich bei 246° ohne zu schmelzen.

Analyse: Für $C_{18}H_{12}O_5N_3Bi$

Ber.: C	38,7	H	2,2	Bi	37,2	Oxin	31,8
Gef.: „	38,0	„	3,0	„	37,8	„	31,3.

Zusammenfassung.

Das 8-Oxychinolin hat infolge seines koordinativ ungesättigten Stickstoffs und eines besonders in 5,7-Stellung hervortretenden Restfeldes starke Tendenz zur Komplexbildung. Bei den meisten bereits früher von anderen Autoren untersuchten Salzen entstehen durch die koordinative Absättigung des Stickstoffs innerkomplexe Phenolate. Bei den von uns untersuchten Quecksilber- und Wismutverbindungen kommt in der Hauptsache das Restfeld in 5,7-Stellung zur Wirkung.

Bad Nauheim, Staatl. Hessisches Institut für Quellenforschung.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Januar 1930.