

## N a c h s c h r i f t.

Während des Durchlesens der Correctur dieser Zeilen kommt uns mit dem Decemberheft des »Recueil des trav. chim. V, 290« eine Arbeit von Hrn. Prof. Eykman zu Händen, in welcher der Verfasser sehr sorgfältige mit ganz reinem Material ausgeführte Analysen veröffentlicht und auf Grund derselben, sowie einiger an unsere letzte Mittheilung über diesen Gegenstand anknüpfenden Betrachtungen dem Hydrastin ebenfalls die Zusammensetzung  $C_{21}H_{21}NO_6$  zuerkennt. Seine Resultate stimmen also mit den von uns schon im November mitgetheilten und in vorliegender Arbeit abgedruckten Ansichten überein.

---

**22. W. La Coste und Fr. Valeur: Ueber Chinolindisulfonsäuren und Derivate derselben.**

(Eingegangen am 4. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ehe ich zur Mittheilung der erhaltenen Resultate über die Untersuchung der Chinolindisulfonsäuren schreite, möchte ich Einiges betreffend die Gewinnung des Ausgangsmaterials, der Chinolinmonosulfosäuren, vorausschicken.

Nach dem von Ljubawin<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren zur Darstellung dieser Säuren giesst man vorsichtig 10 Theile rauchende Schwefelsäure zu 1 Theil Chinolin und erhitzt das Gemisch einige Tage lang auf dem Wasserbade. Noch nach 40ständigem Erhitzen konnte der genannte Chemiker unverändertes Chinolin nachweisen.

Diese sehr zeitraubende Methode ist später von La Coste bedeutend vereinfacht worden; derselbe machte die Erfahrung, dass wenn man 1 Theil Chinolin mit 3 Theilen rauchender Schwefelsäure in einem Kolben auf dem Sandbade bei  $170^{\circ}$  C. erhitzt, die Reaction nach wenigen Stunden schon beendet ist. Nach einigen weiteren Versuchen in diesem Sinne kam ich zu dem Resultate, dass man das Verhältniss der auf 1 Theil Chinolin anzuwendenden rauchenden Schwefelsäure von 3 Theilen nur auf  $3\frac{1}{2}$  Theile zu erhöhen braucht, um die Zeitdauer der Einwirkung bei  $170^{\circ}$  C. auf 1 Stunde herabzumindern.

Die Ausbeute ist in allen Fällen die nämliche; man muss jedoch dafür Sorge tragen, dass die Temperatur nicht über  $170^{\circ}$  C. steigt,

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 155, 313—316.

weil oberhalb derselben das gebildete Product theilweise verkohlt. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt in kaltes Wasser gegossen und nach 12 Stunden die ausgeschiedene Krystallmasse abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen.

Da, wie O. Fischer und Bedall<sup>1)</sup> gezeigt haben, beim Sulfuriren des Chinolins 2 isomere Säuren, *o*- und *m*-Säure, entstehen, so kam es für die vorliegende Arbeit zunächst darauf an, zu constatiren, ob aus jeder dieser Säuren oder nur einem Gemische derselben zwei Chinolindisulfonsäuren<sup>2)</sup> entstehen, und zu diesem Zwecke war eine vollständige Trennung der Monosäuren erforderlich.

Eine solche gelingt nach O. Fischer und Bedall schwer durch blosses Umkristallisiren der freien Säuren, da sie ähnlich in Kristallisation und Löslichkeitsverhältniss seien, dagegen lassen sie sich nach denselben Verfassern<sup>3)</sup> zweckmässig in Form der Calciumsalze trennen.

Aus meinen Versuchen hierüber muss ich jedoch den Schluss ziehen, dass die letztere Methode durchaus keine scharfe ist; denn ich fand, dass gerade die Calciumsalze ein sehr ähnliches Löslichkeitsverhältniss zu Wasser zeigen und dass das Auskristallisiren des einen dieser Salze aus einer Lösung, die beide, jedoch in verschiedener Menge enthält, nur durch den Ueberschuss desselben bedingt wird, daher, wenn das Quantum der beiden Salze ein nahezu gleiches geworden ist, stets beide zusammen sich ausscheiden.

Dahingegen gelang die Trennung vollständig in Form der Quecksilbersalze, von denen dasjenige der *m*-Säure in kaltem Wasser unlöslich, während das der *o*-Säure darin sehr leicht löslich ist. — Die Quecksilbersalze wurden mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt, das Schwefelquecksilber wurde entfernt und die Lösung zur Trockne verdampft. Nach dem Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser und Neutralisiren der Lösung mit Kalkwasser krystallisirten die Calciumsalze rein aus. Durch Zersetzen einer wässerigen Auflösung dieser Salze mit Salzsäure, liessen sich die freien Monosäuren zweckmässig erhalten. — Die

#### *o*-Chinolinmonosulfonsäure

scheidet sich beim langsamem Krystallisiren in farblosen, anscheinend monoklinen Säulen, ohne Krystallwasser aus und ist in Wasser sehr schwer löslich.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 683.

<sup>2)</sup> W. La Coste und F. Valeur: Diese Berichte XIX, 996; sowie F. Valeur: Ueber Chinolindisulfonsäuren und Derivate derselben, Inaug.-Diss. Tübingen (Aachen) 1886.

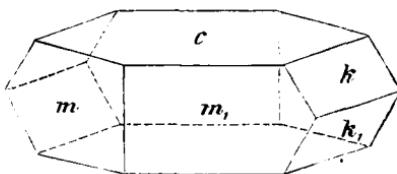
<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 1927.

*o*-Chinolinsulfonsaures Calcium,  $(C_9H_6N \cdot SO_3)_2Ca + 9H_2O$ , krystallisiert in grossen, farblosen bis weissen, stark lichtbrechenden Krystallen des monoklinen Systems, welche meistens nach der Basis  $C = o$  P tafelförmig ausgebildet sind. Es wurden ferner beobachtet  $\infty P = m$  und  $P \infty = k$ .

Nach den Untersuchungen des Hrn. Dr. J. Bodewig wurden folgende Winkelwerthe gefunden.

Die mit \* bezeichneten sind der Rechnung zu Grunde gelegt.

Gemessen	Berechnet
$k : k_1 = 51^\circ 7'$	$51^\circ 8'$
$c : k = 64^\circ 26' *$	—
$m : m_1 = 94^\circ 40' *$	—
$c : m_1 = 89^\circ 25' *$	—
$m_1 : k_1 = 48^\circ 5'$	$48^\circ 6.5'$
$m_1 : k = 48^\circ 45'$	$48^\circ 46.5'$
$a : b : c = 1.0851 : 1 : 2.0912$	
$\beta = 90^\circ 51.5'$	



Die optische Axenebene steht normal zur Symmetrieebene. In Luft sind keine Axenaustritte sichtbar in Platten, welche parallel der Symmetrieebene geschliffen sind; somit ist die Symmetrieeaxe zweite Mittellinie.

#### Analyse:

3.1465 g Substanz verloren bei  $100^\circ C$ . 0.824 g = 26.18 pCt. Wasser; berechnet 26.21 pCt.

0.5038 g wasserhaltige Substanz lieferten 0.1103 g Calciumsulfat = 6.45 pCt. Calcium; berechnet 6.47 pCt.

0.3585 g wasserfreie Substanz gaben 0.107 g Calciumsulfat = 8.78 pCt. Calcium; berechnet 8.77 pCt.

#### *m*-Chinolinmonosulfonsäure

krystallisiert in stark perlmutterglänzenden, tafelförmigen monoklinen Kryställchen, durch Vorherrschen einer Querfläche (Basis). — Entgegen den Angaben von O. Fischer und Bedall<sup>1</sup>), wonach die freien Monosäuren ähnliches Löslichkeitsverhältniss besitzen, habe ich gefunden, dass diese Säure in Wasser leicht löslich ist und sich dadurch von der *o*-Verbindung hauptsächlich unterscheidet.

<sup>1</sup>) Diese Berichte XV, 683.

*m*-Chinolinsulfonsaures Calcium,  $(C_9H_6N \cdot SO_3)_2Ca + 5H_2O$ .

Dieses Salz krystallisiert aus Wasser oder verdünntem Alkohol in feinen weissen Nadeln.

Analyse:

1.1348 g verloren bei  $130^0$  C. 0.1883 g = 16.58 pCt. Wasser; berechnet 16.48 pCt.

0.3138 g wasserhaltige Substanz lieferten 0.0796 g Calciumsulfat = 7.46 pCt. Calcium; berechnet 7.32 pCt.

0.3075 g wassersfreie Substanz gaben 0.0947 g Calciumsulfat = 9.05 pCt. Calcium; berechnet 8.77 pCt.

Chinolindisulfonsäuren.

Die Darstellung der Chinolindisulfonsäuren nach der von La Coste angegebenen Methode wurde schon früher<sup>1)</sup> kurz besprochen, so dass heute nur noch einige Ergänzungen zu machen übrig bleibt.

Es wurden zunächst Versuche mit reiner *o*-Chinolinsulfonsäure angestellt, welche zwei,  $\alpha$ - und  $\beta$ -, Chinolindisulfonsäuren lieferte. Diese zwei Säuren waren von La Coste aus einem Gemische der *o*- und *m*-Monosäure erhalten worden, woraus hervorgeht, dass auch die *m*-Säure eine Disulfonsäure liefert, welche mit einer der besprochenen identisch ist, während eine andere davon verschiedene, wenn eine solche überhaupt entsteht, bis jetzt nicht aufgefunden werden konnte.

Für die weiteren Versuche wurden die Chinolindisulfonsäuren in einer aus einem Gemisch der Monosäuren dargestellt.

Bezüglich der Trennung der Disulfonsäuren muss bemerkt werden, dass selbige in Form der Baryumsalze, deren Löslichkeit in Wasser sehr verschieden, am zweckmässigsten zu bewerkstelligen ist, da die Calciumsalze, sowie auch die Kaliumsalze der isomeren Säuren ein ähnliches Löslichkeitsverhältniss zu Wasser zeigen.

Eine Beschreibung sowie die Analyse der  $\alpha$ -Chinolindisulfonsäure,  $C_9H_5N(SO_3H)_2 + 3H_2O$ , und deren Baryumsalz,  $C_9H_5N <SO_3>Ba + 3H_2O$ , wurde früher gegeben. Bezüglich des letzteren habe ich heute hinzuzufügen

die Bestimmung der Löslichkeit in Wasser von  $15^0$  C.

Das Gesamtgewicht der Lösung betrug . . . . 18.8848 g

Rückstand, bei  $170^0$  C. getrocknet . . . . 0.6578 g

entsprechend wasserhaltiges Salz . . . . 0.7416 g

Wasser = 18.1432 g

Mithin das Löslichkeitsverhältniss von

$\alpha$ -chinolindisulfonsaurem Baryum: Wasser = 1 : 24.46.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 996.

$\alpha$ -Chinolindisulfonsaures Kalium,  $C_9H_5N(SO_3K)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ .

Behandelt man in der Siedehitze eine concentrirte Lösung des  $\alpha$ -Baryumdisulfonats mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von Kaliumcarbonat, bis ein Tropfen des letzteren keinen Niederschlag mehr erzeugt, filtrirt das Baryumcarbonat ab, wäscht dasselbe mit heissem Wasser gut aus und engt das Filtrat etwas ein, so krystallisiert beim Erkalten desselben das Kaliumdisulfonat zum grössten Theile aus und bildet weisse, seideglänzende Blättchen. Man filtrirt es über der Luftpumpe ab und entfernt die anhaftende Mutterlauge möglichst gut durch starkes Absaugen. Behufs weiterer Reinigung wird der auskrystallisierte Theil wieder gelöst, mit Essigsäure neutralisiert, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol digerirt, der nur das Kaliumacetat löst. — Genau in derselben Weise verfährt man auch mit der Mutterlauge des zuerst auskrystallisierten Kaliumsalzes, um zweckmässig den übrigen darin enthaltenen Theil zu gewinnen. — Den vom Alkohol befreiten Rückstand löst man zunächst wieder und lässt krystallisiren, der auskrystallisierte Theil wird abfiltrirt und nun portionenweise in kaltem Wasser gelöst und die Lösung möglichst rasch durch ein Filter gegossen, wodurch es gelingt, die geringen Quantitäten des dem  $\alpha$ -Kaliumsalze zuweilen beigemengten  $\beta$ -Salzes zurückzuhalten, da dies in kaltem Wasser schwerer löslich ist als jenes. Das  $\alpha$ -Kaliumdisulfonat ist in kaltem sowohl als in heissem Wasser sehr leicht löslich.

Analyse:

1.0328 g verloren bei  $150^{\circ}C$ . 0.1502 g = 14.54 pCt. Wasser; berechnet 14.71 pCt.

2.1102 g verloren bei  $150^{\circ}C$ . 0.3112 g = 14.75 pCt. Wasser; berechnet 14.71 pCt.

0.6662 g getrocknete Substanz lieferten 0.2872 g Kaliumsulfat = 21.27 pCt. Kalium; berechnet 21.41 pCt.

0.3062 g getrocknete Substanz gaben 0.3970 g Baryumsulfat = 17.80 pCt. Schwefel; berechnet 17.52 pCt.

0.4234 g getrocknete Substanz gaben 0.5364 g Baryumsulfat = 17.40 pCt. Schwefel; berechnet 17.52 pCt.

0.2176 g getrocknete Substanz lieferten 0.0278 g Wasser und 0.2347 g Kohlensäure = 1.42 pCt. Wasserstoff und 29.42 pCt. Kohlenstoff; berechnet 1.37 pCt. Wasserstoff und 29.57 pCt. Kohlenstoff.

$\alpha$ -Chinolindicyanid,  $C_9H_5N(CN)_2$ .

Gut getrocknetes  $\alpha$ -chinolindisulfonsaures Kalium wird mit der berechneten Menge reinen, trockenen Cyankaliums innig verrieben und das Gemenge der Destillation unterworfen. Das Destillat wird in wenig starkem Alkohol gelöst, woraus das Cyanid in kurzen grau gefärbten Nadeln krystallisiert, die in Wasser unlöslich, ferner in Aether, Benzol und Chloroform schwer, in Säuren und Alkalien leicht

löslich sind und bei 220—222° C. schmelzen. Bei der Verbrennung lieferten 0.1522 g Substanz 0.0416 g Wasser und 0.4105 g Kohlensäure = 3.04 pCt. Wasserstoff und 73.56 pCt. Kohlenstoff; berechnet 2.80 pCt. Wasserstoff und 73.68 pCt. Kohlenstoff.

$\alpha$ -Chinolindicarbonsäure,  $C_9H_5N(COOH)_2 + H_2O$ .

Man erhält diese Verbindung durch Kochen des Dicyanids mit Natronlauge in einem Kolben, bis die entweichenden Dämpfe eine Reaction auf Ammoniak nicht mehr geben. Der Kolbeninhalt wird dann mit Salzsäure neutralisiert und bis auf ein kleines Volum eingedampft. Die Carbonsäure krystallisiert zugleich mit etwas Kochsalz aus, von dem man sie durch kaltes Wasser trennt; man reinigt sie durch Wiederauflösen in heissem Wasser und Kochen mit Thierkohle und erhält sie dann als feine Nadeln, die in feuchtem Zustande weiss aussehen, getrocknet jedoch eine graue Farbe annehmen. In Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist die Säure schwer löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 268—270° C.

Analyse:

0.1165 g verloren bei 100° C. 0.009 g = 7.73 pCt. Wasser; berechnet 7.66 pCt.

0.1832 g getrocknete Substanz lieferten 0.0564 g Wasser und 0.4077 g Kohlensäure = 3.42 pCt. Wasserstoff und 60.69 pCt. Kohlenstoff; berechnet 3.23 pCt. Wasserstoff und 60.81 pCt. Kohlenstoff.

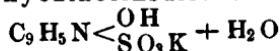
$\alpha$ -Oxychinolinsulfonsäure,  $C_9H_5N <sup>OH</sup> <sub>SO</sub>_3H + H_2O$ .

In einer silbernen Schale wurden jedesmal 30 g  $\alpha$ -chinolindisulfon-saures Kalium in 250 ccm Wasser gelöst, mit der  $2\frac{1}{2}$ fachen Menge Aetzkali (oder Aetznatron) versetzt und im Luftbade erhitzt. Ueber 100° C. nimmt die Schmelze eine gelbe Farbe an, die allmählich kräftiger wird, und bei 150° C. tritt eine durchgreifende Reaction ein, indem die Schmelze durch die ganze Masse verdickt. Man erhält sie auf dieser Temperatur, bis sie ganz gleichmässig geworden ist, lässt dann etwas erkalten und löst sie in verdünnter Schwefelsäure. Die  $\alpha$ -Oxychinolinsulfonsäure ist ausser in Wasser auch in Alkohol löslich. Analyse siehe Diese Berichte XIX, 997.

Aus der Zusammensetzung dieser Säure ist ersichtlich, dass sie zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome besitzt und daher zwei Reihen von Salzen, sogen. saure und basische, zu bilden im Stande sein müsste, je nachdem man eins oder die beiden dieser Atome durch Metall ersetzt. Es gelang auch, die beiden Arten von Salzen darzustellen. Davon sind diejenigen der Alkalien und alkalischen Erden am Besten charakterisiert; mit den Schwermetallen lassen sich nicht gut Salze dieser Säure darstellen, da sie ein starkes Re-

ductionsvermögen besitzt, welches sich hauptsächlich beim Erwärmen kundgibt. So werden Kupfer-, Nickel- und Kobaltlösungen glatt reducirt; mit saurer sowohl als neutraler Silberlösung erzeugt sie in der Kälte eine Gallerie, die selbst nach längerem Stehen nicht krystallinisch wird und beim Erwärmen einen Silberspiegel giebt.

Saures  $\alpha$ -oxychinolinsulfonsaures Kalium,



entsteht durch Neutralisiren einer wässerigen Lösung der  $\alpha$ -Oxychinolinsulfonsäure mit Kaliumcarbonat und scheidet sich in der Regel in rosa gefärbten krystallinischen Krusten aus; nur selten erhält man gut ausgebildete Krystalle, diese sind dann anscheinend monokline Prismen. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol unlöslich.

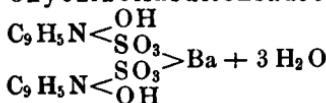
Analyse:

0.331 g verloren bei  $150^{\circ}$  C. 0.021 g = 6.34 pCt. Wasser; berechnet: 6.40 pCt.

0.331 g wasserhaltige Substanz lieferten 0.1022 g Kaliumsulfat = 13.86 pCt. Kalium; berechnet: 13.91 pCt.

0.5955 g getrocknete Substanz gaben 0.1985 g Kaliumsulfat = 14.96 pCt. Kalium; berechnet 14.86 pCt.

Saures  $\alpha$ -oxychinolinsulfonsaures Baryum,



wird erhalten durch Behandeln einer Lösung von  $\alpha$ -Oxychinolinsulfonsäure mit Baryumcarbonat in der Siedehitze; beim Erkalten scheidet sich das Salz als rosa gefärbter, in kurzen feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirender Körper aus; derselbe ist in Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich.

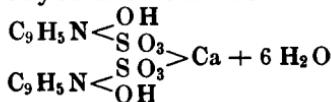
Analyse:

0.8903 g verloren bei  $120^{\circ}$  C. 0.0758 g = 8.51 pCt. Wasser; berechnet: 8.45. pCt.

0.4885 g wasserhaltige Substanz lieferten 0.1752 g Baryumsulfat = 21.09 pCt Baryum; berechnet: 21.11 pCt.

0.241 g getrocknete Substanz gaben 0.0951 g Baryumsulfat = 23.20 pCt. Baryum; berechnet 23.42 pCt.

Saures  $\alpha$ -oxychinolinsulfonsaures Calcium,



bildet sich, ähnlich den vorhergehenden Salzen, durch Neutralisiren einer Lösung von  $\alpha$ -Oxychinolinsulfonsäure mittelst Calciumcarbonats

und krystallisiert in kurzen, zu farrenkrautähnlichen Gebilden vereinigten Nadeln, die in feuchtem Zustande gelblichroth aussehen, im trocknen aber eine graue Farbe besitzen. Das Salz ist in Wasser leichter löslich als das Baryumsalz, in Alkohol wie dieses unlöslich.

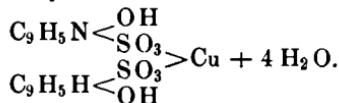
Analyse:

0.7335 g verloren bei 130° C. 0.131 g = 17.79 pCt. Wasser; berechnet: 18.12 pCt.

0.243 g wasserhaltige Substanz gaben 0.0579 g Calcinmsulfat = 7.06 pCt. Calcium; berechnet; 6.71 pCt.

0.2685 g getrocknete Substanz lieferten 0.074 g Calciumsulfat = 8.10 pCt. Baryum; berechnet 8.19 pCt.

Saures  $\alpha$ -oxychinolinsulfonsaures Kupfer,



Wird eine sehr verdünnte Lösung von  $\alpha$ -oxychinolinsulfonsaurem Kalium in der Kälte mit einer ebenfalls verdünnten Lösung eines Kupfersalzes versetzt, so findet nach einiger Zeit eine Umsetzung statt. Erst scheidet sich eine geringe Menge eines gelblich gefärbten kry-stallinischen Körpers aus und dann folgt das Auskrystallisiren einer anderen grün gefärbten Verbindung in Form von kurzen Nadeln. Es gelang nicht, diese zwei Körper zu trennen, da sie gegen Lösungs-mittel gleiches Verhalten zeigten, und ich musste mich aus diesem Grunde darauf beschränken, mechanisch so gut als möglich eine Trennung zu bewerkstelligen. Trotz dieses Uebelstandes gab die Analyse des grünen Salzes Zahlen, die wohl keinen Zweifel darüber aufkommen lassen, dass demselben die obige Formel zukommt.

Analyse:

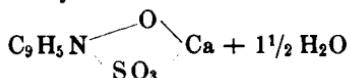
0.6982 g verloren bei 100° C. 0.0842 g = 12.20 pCt. Wasser; berechnet: 12.29 pCt.

0.301 g wasserhaltige Substanz gaben 0.0425 g Kupferoxyd = 11.28 pCt. Kupfer; berechnet: 10.86 pCt.

0.21 g getrocknete Substanz lieferten 0.0335 g Kupferoxyd = 12.74 pCt. Kupfer; berechnet: 12.38 pCt.

Alle bisher besprochenen Salze der  $\alpha$ -Oxychinolinsulfonsäure ver-halten sich gegen Lakmus neutral; die Folgenden reagiren schwach alkalisch.

Basisch- $\alpha$ -oxychinolinsulfonsaures Calcium,



wird erhalten durch Auflösen von  $\alpha$ -Oxychinolinsulfonsäure in kochendem Kalkwasser und krystallisiert beim Erkalten der Lösung in kurzen

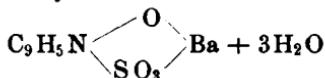
Nadeln, die in feuchtem Zustande hellgelb, in trockenem hellgrau gefärbt sind. In Wasser ist das Salz leicht löslich. An der Luft ist es unbeständig und verliert allmählich sein Krystallwasser. Die über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Resultate:

0.4813 g verloren bei 100° C. 0.0468 g = 9.72 pCt. Wasser; berechnet: 9.31 pCt.

0.4813 g wasserhaltige Substanz gaben 0.2205 g Calciumsulfat = 13.47 pCt. Calcium; berechnet: 13.79 pCt.

0.413 g getrocknete Substanz lieferten 0.209 g Calciumsulfat = 15.06 pCt. Calcium; berechnet: 15.21 pCt.

### Basisch- $\alpha$ -oxychinolinsulfonsaures Baryum,



stellt man dar durch portionenweises Eintragen von  $\alpha$ -Oxychinolinsulfonsäure in kochendes Barytwasser, wobei man darauf zu achten hat, dass die Lösung immer stark alkalisch bleibt. Beim Erkalten gesteht dieselbe zu einer Gallerte, aus welcher sich allmählich kurze Nadeln mit gelber Farbe in blumenkohlartigen Gebilden ausscheiden; die Krystallisation schreitet fort durch die ganze Masse bis diese vollständig umgewandelt ist. Das Salz ist in Wasser schwer löslich, an der Luft verändert es sich rasch.

#### Analyse:

0.4932 g verloren bei 180° C. 0.0617 g = 12.51 pCt. Wasser; berechnet: 13.04 pCt.

0.4932 g wasserhaltige Substanz gaben 0.2814 g Baryumsulfat = 33.56 pCt. Baryum; berechnet: 33.11 pCt.

0.8665 g getrocknete Substanz lieferten 0.5555 g Baryumsulfat = 37.81 pCt. Baryum; berechnet: 38.08 pCt.

### Oxydationsproduct der $\alpha$ -Oxychinolinsulfonsäure.

Die  $\alpha$ -Oxychinolinsulfonsäure wird von Kaliumpermanganat meist vollständig verbrannt, und andere Oxydationsmittel wie Chromsäure in Eisessig, Chromsäuregemisch u. s. w. scheinen genau so darauf einzuwirken. Einmal jedoch wurde bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, — nach dem Entfernen des Mangansuperoxyds, Neutralisiren des Filtrats mit Essigsäure und Ausfällen der bei der Oxydation entstandenen Schwefelsäure —, eine ganz geringe Menge eines Körpers in Form von kurzen weissen Nadeln erhalten.

Die wenigen Reactionen, welche mit dieser Menge vorgenommen werden konnten, machten es dennoch wahrscheinlich, dass hier eine Pyridindicarbonsäure vorliegt: Die Verbindung enthält Stickstoff,

schmilzt bei 226°—228° C., ist in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich und gab bei der Verbrennung folgende Zahlen: 0.143 g lieferten 0.0433 g Wasser und 0.262 g Kohlensäure = 3.37 g Wasserstoff und 49.96 pCt. Kohlenstoff; berechnet 3.00 pCt. Wasserstoff und 50.28 pCt. Kohlenstoff.

Ihrem ganzen Verhalten nach scheint die Verbindung mit der von Hoogewerff und Dorp<sup>1)</sup> durch Oxydation von Chinolin aus Steinkohlentheer erhaltenen Chinolinsäure, (N:CO<sub>2</sub>H:CO<sub>2</sub>H = 1:2:3) identisch zu sein. Dies würde zugleich ein Beweis dafür sein, dass die Atomgruppen der hier besprochenen Chinolinderivate sich im Benzolkern befinden.

Aachen, im December 1886.

---

### 23. R. Leuckart und E. Bach: Ueber Bornylamin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

Vor einiger Zeit theilten wir<sup>2)</sup> einige Beobachtungen mit, nach welchen es uns gelungen war, einige aldehyd- und ketonartige Substanzen der aromatischen Reihe in basische Verbindungen, Benzaldehyd in Benzylamin, Benzophenon in Benzhydrylamin überzuführen. Schon damals bemerkten wir, dass auch Campher nach der angegebenen Methode sich zu einem basischen Körper reduciren lässt, dessen Untersuchung uns zur Zeit beschäftigte. Ueber die ersten Resultate derselben erlauben wir uns jetzt kurz zu berichten.

Campher wurde in kleinen Portionen (es ist nicht ratsam mehr als ca. 4 g zu einem Versuche zu verwenden!) mehrere Stunden bei 220—240° mit ca. 1½ bis 2 Theilen Ammoniumformiat im geschlossenen Rohre digerirt. Nach dem Erkalten öffnen sich die Röhren unter starkem Drucke, wobei Kohlensäure und Kohlenoxyd entweichen; ebenso haben sich beträchtliche Mengen Ammoniumcarbonat gebildet. Zu gleicher Zeit aber ist eine zähflüssige Masse entstanden, welche nach dem Waschen mit Wasser bald fest wird. Dieselbe kann durch Destillation mit Wasserdampf, oder auch durch directes Fraktioniren von unverändert gebliebenem Campher getrennt werden und

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 747.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 2128.