

verdünntem Alkohol und krystallisirt daraus in Nadeln, welche bei ca. 160° unter Gasentwicklung schmelzen. Die bei 105—110° getrocknete Substanz gab bei einer Stickstoffbestimmung:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{14}N_2 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$
N	12.33	12.28 pCt.

Das saure Oxalat erhielt ich durch Eintragen des neutralen Salzes in alkoholische Oxalsäure. Dasselbe ist in heissem, verdünntem Alkohol löslich und krystallisirt daraus in quadratischen Blättchen, zuweilen auch in glänzenden Nadeln. Bei 143° schmilzt das Salz unter Zersetzung. Die über concentrirter Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor bei 105—110° ein Molekül Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_{14}N_2 \cdot 2H_2C_2O_4 + H_2O$
H <sub>2</sub> O	6.12	6.00 pCt.

Die Stickstoffbestimmung ergab für N = 9.80 pCt., während sich für  $C_5H_{14}N_2 \cdot 2H_2C_2O_4$  9.93 pCt. N berechnen.

### 301. Eug. Lellmann und G. Lange: Zur Kenntniss des Chinolins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 3. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer in Liebig's Annalen kürzlich erschienenen Abhandlung: »Zur Kenntniss des Chinolins« hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Herrn H. Alt die Frage nach der Constitution der aus *m*-Amidobenzoësäure entstehenden Chinolincarbonsäure bearbeitet.

Wir haben nun auch die Constitution der aus *m*-Amidobenzolsulfonsäure resultierenden Chinolinsulfonsäure festgestellt und, wie schon kurz bemerkt wurde<sup>1)</sup>, gefunden, dass diese letztere der Anreihe angehört.

Die Anwendung der Skraup'schen Reaction auf die *m*-Amidobenzolsulfonsäure geschah folgendermaassen: Man erhitzte ein Gemisch von 5 g dieser Säure, 4—5 g Nitrobenzol (oder besser Nitrophenol), 20 g Glycerin und 25 g englischer Schwefelsäure unter Rückfluss vorsichtig auf freiem Feuer, bis die bald eintretende lebhafte Reaction sich gemässigt hatte, und setzte das Gefäss hierauf im Luftbade noch

<sup>1)</sup> Lellmann und Alt, Ann. Chem. Pharm. 237, 318.

sechs Stunden lang einer Temperatur von 155—160° aus. Der durch ziemlich reichliche Harzbildung verunreinigte dunkle Kolbeninhalt wurde nach dem Erkalten auf 80° mit Wasser versetzt und das Nitro-product mit Wasserdampf abdestillirt; hierauf machte man mit Barythydrat alkalisch, filtrirte ab und entfernte im Filtrat einen Ueberschuss durch Kohlensäure. Da das in Lösung vorhandene Barytsalz der Chinolinsulfonsäure nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, haben wir mit Thierkohle entfärbt und durch sorgfältigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure das Baryum niedergeschlagen; nach geeigneter Concentrirung krystallisirte sodann die Sulfonsäure entweder in kleinen Blättchen oder concentrisch gruppirten Nadeln von brauner Farbe aus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gewannen wir die Chinolinsulfonsäure aus concentrirten Lösungen in der Regel in farblosen Nadeln, aus verdünnteren in schwach gelblich gefärbten, durchsichtigen Prismen von nicht unbedeutender Grösse. Die Ausbeute war unbefriedigend. Die Krystalle enthalten ein Molekül Krystallwasser, welches bei 100° entweicht:

0.2020 g verloren 0.0164 Wasser.

Berechnet		Gefunden
für $C_9H_6NSO_3H + H_2O$		
$H_2O$	7.92	8.11 pCt.

I. 0.4671 g entwässerter Säure lieferten 0.5104 g  $BaSO_4$ .

II. 0.5050 g ebenso 0.5482 g  $BaSO_4$ .

0.2630 g entwässerter Säure gaben 0.5005 g Kohlensäure und 0.0170 g Wasser.

Berechnet		Gefunden	
für $C_9H_6NSO_3H$		I.	II.
S	15.33	15.01	— 14.91 pCt.
C	51.64	—	51.74 — „
H	3.35	—	3.69 — „

Herr Professor Groth hatte die Güte, uns über die von Herrn Dr. A. Leppla ausgeführten Krystallmessungen folgende Mittheilung zu machen:

»Gelbbraune Tafeln des monosymmetrischen Systems gebildet von  $c = (001) \propto OP$  und  $m = (110) \propto P$ , an denen als schmale Abstumpfung der scharfen Kanten  $o = (\bar{1}11) P$  erscheint.

$$a : b : c = 0.8873 : 1 : 0.7718$$

$$\beta = 64^\circ 31'.$$

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$77^\circ 24'$	—
$m : c = (110) : (001) =$	$70 \quad 23$	—
$o : c = (\bar{1}11) : (001) =$	$59 \quad 12$	—
$o : o = (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}11) =$	$69 \quad 31$	$69^\circ 32'$

Zur weiteren Charakterisirung der entstandenen Chinolinsulfonsäure haben wir das in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht lösliche, in Nadeln krystallisirende Calciumsalz dargestellt und analysirt:

0.8127 g lufttrocknen Salzes verloren bei 130° 0.1310 g Wasser.

Berechnet	Gefunden
für $(C_9H_6NSO_3)_2Ca + 5H_2O$	
$H_2O$ 16.48	16.11 pCt.

0.5568 g des entwässerten Salzes gaben 0.0686 g Calciumoxydsauerstoff.

Berechnet	Gefunden
für $(C_9H_6NSO_3)_2Ca$	
Ca 8.77	8.78 pCt.

Die Uebereinstimmung des Wassergehaltes dieses Salzes mit dem der Calciumverbindung einer kürzlich von La Coste und Valeur durch Sulfurirung des Chinolins gewonnenen, aber als wasserfrei beschriebenen Sulfonsäure sowie die Aehnlichkeit einiger von Herrn Valeur dem hiesigen Institute geschenkten Krystalle der Säure mit unserer Sulfonsäure liessen die Vermuthung der Identität beider Verbindungen aufkommen; die eine wesentliche Stütze erhielt, als wir ein von den Herren La Coste und Valeur dargestelltes Präparat der Wasserbestimmung unterwarfen:

0.2389 g lufttrockner Säure verloren bei 100° 0.0188 g Wasser.

Berechnet	Gefunden
für $C_9H_6NSO_3H + H_2O$	
$H_2O$ 7.92	7.89 pCt.

Da nun ferner, wie Herr Professor Groth so freundlich war uns mitzutheilen, auch in krystallographischer Beziehung keinerlei Abweichung besteht, so ist die Identität der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Sulfonsäuren nicht zweifelhaft.

Riemerschmid<sup>1)</sup> hat abweichende Beobachtungen bei der Sulfurirung des Chinolins gemacht, insofern er neben der Chinolinorthosulfonsäure, die auch La Coste und Valeur erhielten, eine kleinere Menge einer Sulfonsäure gewann, die wasserfrei krystallisirte. In der Riemerschmid'schen Verbindung liegt wahrscheinlich eine neue Isomere vor, welche die Sulfonsäuregruppe nicht an der Anstelle enthält; denkbar wäre es auch, dass man es mit der von uns dargestellten Sulfonsäure in wasserfreier Krystallisation zu thun hätte (obwohl wir nie eine solche beobachteten), oder endlich diese Chinolinsulfonsäure gehört wie die unsrige der Anreihe an und unterscheidet sich nur, wie Lellmann und Alt bei den Chinolinanacarbonsäuren gefunden haben, durch eine feinere Isomerie von letzterer (s. a. unten). Diese Punkte hoffen wir noch aufzuklären.

<sup>1)</sup> Inaug.-Diss. München 1883. Für die gütige Uebersendung eines Exemplares sind wir Herrn Prof. Otto Fischer zu Danke verpflichtet.

Behufs Ermittlung der Constitution unserer Sulfonsäure haben wir die Ueberführung in die zugehörige Carbonsäure bewerkstelligt und zu diesem Zwecke das trockene Natriumsalz in einem Strome heisser Luft mit reinem Cyankalium der Destillation unterworfen; hierbei ging ein gelbes, bald erstarrendes Oel über. Ein Theil des Destillates wurde, nach dem Waschen mit Wasser behufs Entfernung etwaiger Ammonsalze, in verdünnter Salzsäure gelöst und durch Zusatz von Platinchlorid ein in kleinen Nadelchen krystallisirendes Platindoppelsalz abgeschieden, welches die normale Zusammensetzung zeigte:

0.2238 g lufttrockner Substanz gaben 0.0610 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_9H_6N.CN.HCl)_2PtCl_4$		
Pt	27.38	27.25 pCt.

Das Cyanid wurde nach der Vorschrift von O. Fischer und Körner<sup>1)</sup> behufs der Verseifung mit concentrirter Salzsäure im Rohr einen Tag lang auf 140° erhitzt, der Röhreninhalt zur Trockne verdampft, mit Wasser wieder aufgenommen, die Lösung von etwas Schmutz abfiltrirt, wieder eingetrocknet und die Carbonsäure schliesslich durch vorsichtigen Zusatz von schwach ammoniakalischem Wasser als graues Pulver aus ihrem Chlorhydrat abgeschieden. Das in bekannter Weise dargestellte Platindoppelsalz der Carbonsäure wurde durch Krystallisation in schwer löslichen kleinen Nadeln gewonnen und zeigte den richtigen Platingehalt:

0.2300 g des Doppelsalzes lieferten 0.0592 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_9H_6NCOOH.HCl)_2PtCl_4$		
Pt	25.77	25.73 pCt.

Dieses so als rein erkannte Salz wurde in salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff zerlegt und durch Concentration des Filtrates eine in flachen, farblosen Nadeln krystallisirende salzsaure Chinolin-carbonsäure gewonnen, die ein Molekül Krystallwasser enthielt:

0.2524 g lufttrocknen Salzes verloren bei vorsichtigem Erhitzen auf 55 bis 60° 0.0195 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
für $C_9H_6NCOOH.HCl + H_2O$		
H <sub>2</sub> O	7.91	7.72 pCt.

0.2329 g des entwässerten Salzes lieferten 0.1569 g Chlorsilber.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 765.

Berechnet für $C_9H_6NCOOH \cdot HCl$		Gefunden
Cl	16.92	16.68 pCt.

Aus diesem analysirten Chlorhydrat haben wir die Carbonsäure durch vorsichtige Behandlung mit schwach ammoniakalischem Wasser als schneeweisses Pulver abgeschieden, welches, der Schmelzpunktbestimmung nach der von Lellmann und Alet <sup>1)</sup> angegebenen Methode unterworfen, bei 338° schmolz und sich hierbei ganz wie die von diesen Chemikern beschriebene Pseudochinolinanacarbonsäure verhielt; auch das Umkrystallisiren der Säure aus Eisessig änderte den Schmelzpunkt nicht. Die Identität beider Carbonsäuren wird noch wahrscheinlicher durch den übereinstimmenden Wassergehalt der Chlorhydrate, sowie durch das mit einer zweiprocentigen ammonsalzlösung studirte Verhalten gegen Metallsalze, von denen Chlorcalcium, Chlorbaryum, Nickelsulfat, Kobaltnitrat, Kupfersulfat, Kupferacetat, Eisenvitriol, Eisenchlorid, Kaliumdichromat, Bleiacetat und Quecksilberchlorid völlige Uebereinstimmung ergaben. Einen Unterschied fanden wir beim Cadmium- und Zinksulfat; ersteres gab sogleich einen weissen voluminösen Niederschlag, der nach einigen Tagen sich zu den früher erwähnten fächerförmigen Warzen umlagerte; Zinksulfat rief viel langsamer eine weniger reichliche, weisse, schwere, krystallinische Fällung hervor, die auch bisweilen erst beim Reiben der Gefässwände mit einem Glasstabe erschien. Dieser Unterschied veranlasste uns, eine noch vorhandene Probe der Pseudochinolinanacarbonsäure einer erneuten Prüfung zu unterwerfen, und hierbei ergab sich nun, dass das Präparat, ohne sich im Schmelzpunkte und im Verhalten seiner ammoniakalischen Lösung gegen die übrigen oben erwähnten Metallsalze im Geringsten verändert zu haben, jetzt neuerdings mit Zink- und Cadmiumsulfat-Fällungen von denselben Eigenschaften lieferte, wie die aus Chinolinsulfonsäure dargestellte Carbonsäure. Ein Irrthum erscheint ausgeschlossen, da sowohl früher wie jetzt alle Versuche mit dem gleichen Erfolge oft wiederholt wurden. Den Unterschied im früheren und jetzigen Verhalten der Pseudochinolinanacarbonsäure würde man vielleicht am besten durch Uebersättigungserscheinungen oder durch Temperaturunterschiede, die auf einen eventuellen Krystallwassergehalt und auf die Löslichkeit der gebildeten Salze von Einfluss sein könnten, oder durch ähnliche physikalische Umstände erklären, da es wohl gewagter erscheint, auf diese Beobachtungen hin die Bildung einer neuen chemischen Substanz anzunehmen.

Wir haben übrigens das Zinksalz der aus der Sulfonsäure dargestellten Chinolincarbonsäure der Analyse unterworfen:

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 237, 320.

0.5688 g gaben 0.1156 g ZnO, entsprechend 0.09277 g Zink.

Berechnet für $(C_9H_6NCOO)_2Zn$		Gefunden
Zn	15.89	16.21 pCt.

Es ergibt sich somit, dass die aus *m*-Amidobenzolsulfonsäure entstehende Chinolinsulfonsäure der Anareihe angehört, da sie in eine Chinolinanacarbonsäure übergeht.

O. Fischer und Körner haben ebenfalls eine durch Sulfurirung von Chinolin gewonnene Chinolinsulfonsäure, von der es allerdings nicht feststeht, ob sie mit der von Riemerschmid oder der von La Coste und Valeur beschriebenen identisch war, in eine Chinolin-carbonsäure übergeführt, die als übereinstimmend mit der von Schlosser und Skraup aus *m*-Amidobenzoësäure gewonnenen angesehen wurde. Die Identificirung wurde allerdings nicht eingehend durchgeführt, da die damals noch nicht bekannte, erst kürzlich beobachtete feinere Isomerie der Chinolinderivate eine grössere Sorgfalt überflüssig erscheinen liess; immerhin spricht der Umstand, dass Fischer und Körner mit Kupfersalzen einen grünen Niederschlag beobachteten, eher dafür, dass sie dieselbe Chinolinanacarbonsäure wie Schlosser und Skraup unter Händen hatten.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass bei der Anasulfonsäure eine ähnliche merkwürdige Isomerie vorliegt, wie bei den Carbonsäuren; es ist uns wenigstens gelungen, durch Entbromung der Orthobrom-chinolinanasulfonsäure eine Sulfonsäure darzustellen, die sich in kristallographischer Beziehung von der vermittelt der Skraup'schen Synthese zu gewinnenden, oben beschriebenen Verbindung unterscheidet. Das Studium der chemischen Eigenschaften ist noch nicht weit genug vorgeschritten, um Unterschiede nachweisen zu können, zumal dieselben, wenn überhaupt vorhanden, wie bei den analogen Carbonsäuren nur gering sein dürften. Im Uebrigen machen wir die Mittheilung über diese noch nicht abgeschlossenen Versuche mit Vorbehalt.