

Ich bemerke ferner, dass das um 98° schmelzende Salicylsäurenitril unter der Einwirkung von Hydroxylamin mit gleicher Leichtigkeit, wie z. B. das von J. A. Miller dargestellte Nitril der Anissäure in das entsprechende Amidoxim übergeht, welches übrigens, wie A. Spilker gezeigt hat, ohne Schwierigkeit auch aus dem Thioamid der Salicylsäure erhalten werden kann und ebenso wie seine Derivate eingehend von J. A. Miller und A. Spilker untersucht worden ist.

Ich hoffe, demnächst Zeit zu finden, die im Verlauf der letzten beiden Jahre im hiesigen Laboratorium ausgeführten, auf Amidoxime bezüglichen Untersuchungen im Zusammenhang zu veröffentlichen und werde bei dieser Gelegenheit auch Berichte der HHrn. J. A. Miller und A. Spilker über die Einzelheiten der von ihnen angestellten Versuche zum Abdruck bringen.

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

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

(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit haben wir über unsere Versuche, durch welche die Constitution der aus *m*-Amidobenzolsulfonsäure entstehenden Chinolinsulfonsäure aufgeklärt wurde<sup>1)</sup>, berichtet. Es wurde damals die fragliche Sulfonsäure in eine Carbonsäure von bekannter Constitution übergeführt und dann ein Rückschluss von letzterer auf erstere gemacht. Bei dem Interesse, welches die Sulfonsäure beansprucht, haben wir nun noch auf einem anderen Wege den chemischen Ort der Sulfonsäuregruppe ermittelt und sind dabei zu ganz demselben Resultate wie früher gelangt.

Wir operirten neuerdings nach der Methode, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Alt<sup>2)</sup> zur Constitutionsbestimmung der aus *m*-Amidobenzoësäure entstehenden Chinolincarbonsäure in Anwendung gebracht hatte, d. h. wir stellten aus Orthobromchinolinanasulfonsäure durch gleichzeitige Entbromung und Wasserstoffanlagerung die Tetrahydrochinolinanasulfonsäure her und verglichen dieselbe mit der aus der zu untersuchenden Chinolinsulfonsäure erhältlichen Tetrahydrochinolinsulfonsäure. Es ergab sich vollständige Uebereinstimmung der nach diesen beiden Methoden erzeugten Producte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1446.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 237, 307.

**Orthobromchinolinanasulfonsäure,  $C_6H_2BrSO_3H \cdot C_3H_2N$ .**

Behufs Bereitung dieser Säure hatten wir durch Sulfonirung von Brombenzol und darauf folgendes Nitriren und Amidiren die *p*-Brom-*m*-amidobenzolsulfonsäure darzustellen. Da wir hierbei einige Abweichungen von den Angaben Goslich's<sup>1)</sup> beobachteten, so sei Folgendes erwähnt.

Das Calciumsalz der *p*-Brombenzolsulfonsäure erhielten wir in wohl ausgebildeten, ziemlich luftbeständigen Krystallen, während Goslich nur warzenförmig gruppirte, leicht verwitternde Nadeln erwähnt. Es ergab sich die Formel  $(C_6H_4BrSO_3)_2Ca + 2H_2O$  aus folgenden Bestimmungen:

0.8415 g Salz verloren bei 100° 0.0570 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	6.57	6.77 pCt.

0.5805 g wasserfreien Salzes ergaben 0.0630 g Calciumoxyd.

	Berechnet	Gefunden
Ca	7.81	7.75 pCt.

Hr. Professor Dr. C. Klein hatte die Güte, uns auf Grund der von Hrn. Dr. Rinne ausgeführten Messungen folgende Mittheilungen über die krystallographischen Eigenschaften der Krystalle des Calciumsalzes zukommen zu lassen:

Krystallesystem: Monoklin.

Axenverhältniss:

$$a : \bar{b} : c = 0.5872 : 1 : 0.5168.$$

$$\beta = 85^\circ 14' 42''.$$

Die zum Theil gelblichen, zum Theil farblosen Krystalle haben prismatischen oder auch durch Vorwalten von  $\infty P^\infty (010)$  tafelförmigen Habitus.

Spaltbarkeit vollkommen nach  $\infty P^\infty (010)$ .

Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zu  $\infty P^\infty (010)$ . Dieselbe liegt im stumpfen Winkel der Axen *a* und *c* und bildet mit der Axe *c* einen Winkel von 37° 55' für Natriumlicht. Erste Mittellinie die  $\bar{b}$ -Axe. Doppelbrechung um die erste Mittellinie positiv.

Die näheren Angaben über die nun folgende Nitrirung und Amidirung finden sich ausführlich an anderer Stelle<sup>2)</sup>; hier sei nur noch angeführt, dass die *p*-Brom-*m*-amidobenzolsulfonsäure nicht ein un- deutlich krystallinisches Pulver, wie Goslich angiebt, sondern wohl

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 180, 101.

<sup>2)</sup> G. Lange, Inaug.-Dis. Tübingen 1887.

ausgebildete Säulen und Tafeln (aus Wasser) darstellt. Den Wassergehalt fanden wir zu einem Molekül, während Goslich  $1\frac{1}{2}$  Moleküle annimmt.

1.1068 g lufttrockner Säure verloren bei  $140^{\circ}$  0.0735 g Wasser.

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_5NH_2BrSO_3H \cdot H_2O$		
$H_2O$	6.66	6.64 pCt.

0.4140 g entwässerter Säure ergaben 0.3862 g Baryumsulfat.

0.5620 g entwässerter Säure lieferten 0.4140 g Bromsilber.

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_5NH_2BrSO_3H$		
S	12.70	12.81 pCt.
Br	31.74	31.35 ,

Von der so als rein erkannten Säure wurden nun je 5 g mit 6—7 g Orthonitrophenol, 20 g Glycerin und 25—27 g Schwefelsäure im Luftbade unter Rücklauf 6 Stunden auf  $155-160^{\circ}$  erhitzt. Ein bedeutender Ueberschuss von diesen Reagentien ist erforderlich, da sonst leicht ein Theil der Sulfonsäure sich der Reaction entzieht. Das braune, harzige Product versetzt man mit Wasser, destillirt das Nitrophenol mit Dampf ab, fügt zu dem Rückstande etwas überschüssiges Barythydrat hinzu und kocht die filtrirte Lösung des Baryumsalzes anhaltend mit Thierkohle. Fällt man sodann das Baryum durch Schwefelsäure möglichst genau aus, so erhält man aus der vorsichtig eingedampften Flüssigkeit eine Abscheidung von kleinen, glänzenden Blättchen, welche der gewünschten Bromchinolinsulfonsäure angehören. Durch wiederholtes Umkrystallisiren unter Zusatz von Knochenkohle gewinnt man die neue Verbindung in gelblichen, verwachsenen Nadeln oder Blättchen. Die Krystalle enthalten 1 Molekül Wasser, welches bei  $100^{\circ}$  entweicht.

1.2415 g lufttrockner Säure verloren 0.0729 g Wasser.

0.3475 g lufttrockner Säure lieferten 0.2115 g Bromsilber.

I. 0.5240 g lufttrockner Substanz ergaben 0.3916 g Baryumsulfat.

II. 0.3940 g ebenso 0.2955 g Baryumsulfat.

Berechnet		Gefunden	
für $C_9H_5BrNSO_3H + H_2O$		I.	II.
$H_2O$	5.88	5.77	— pCt.
Br	26.14	25.89	— ,
S	10.45	10.26	10.29 ,

0.3286 g bei  $100^{\circ}$  getrockneter Säure lieferten 0.4462 g Kohlendioxyd und 0.0649 g Wasser.

Berechnet		Gefunden
für $C_9H_5BrNSO_3H$		
C	37.48	37.03 pCt.
H	2.08	2.20 ,

Das Calciumsalz der Säure bildet lange, fast farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln mit  $6\frac{1}{2}$  Molekülen Krystallwasser.

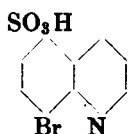
1.1430 g lufttrocknen Salzes verloren bei  $120^\circ$  0.1830 g Wasser.

Berechnet		Gefunden
für $(C_9H_5BrNSO_3)_2Ca + 6\frac{1}{2} H_2O$		
$H_2O$	15.87	16.01 pCt.

0.5640 g entwässerten Salzes lieferten 0.0528 g Calciumoxyd.

Berechnet		Gefunden
Ca	6.51	6.70 pCt.

Diese Analysen liessen keinen Zweifel darüber, dass eine Bromchinolinsulfonsäure vorlag, die ihrer Bildungsweise nach nur die Constitution:



haben konnte.

Es wurde früher von Lellmann und Alt die Beobachtung gemacht, dass die Orthobromchinolinanacarbonsäure bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure nicht nur Wasserstoff addirte, sondern auch unschwer ihr Brom gegen Wasserstoff austauschte. Dasselbe Verhalten zeigt nun auch die Bromchinolinsulfonsäure. Behandelt man dieselbe in Portionen von 5 g acht Stunden lang im Wasserbade mit concentrirter Salzsäure und Zinn, entzinnt sodann die Lösung nach Wasserzusatz und Verjagen des grössten Theiles der Salzsäure mit Schwefelwasserstoff, so gewinnt man nach dem Erkalten des stark eingeeengten Filtrats kleine Blättchen und Täfelchen und nach längerem Stehen auch büschelförmig gruppirte Nadeln. Die Krystalle erwiesen sich nach dem Abpressen und Trocknen als frei von Brom und stellten die mit einem Molekül Wasser krystallisirende

#### Tetrahydrochinolinanasulfonsäure

dar, wie folgende Analysen ergaben:

0.4465 g lufttrockner Säure verloren bei  $100^\circ$  0.0355 g Wasser.

Berechnet		Gefunden
für $C_9H_{10}NSO_3H + H_2O$		
$H_2O$	7.79	7.95 pCt.

0.2130 g entwässerten Säure lieferten 0.3981 g Kohlendioxyd und 0.1052 g Wasser.

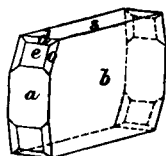
Berechnet		Gefunden
für $C_9H_{10}NSO_3H$		
C	50.70	50.98 pCt.
H	5.16	5.47 »

Die Sulfonsäure zeigt das den Tetrahydrochinolinderivaten eigenenthümliche Verhalten gegen oxydirende Agentien. Mit Schwefelsäure

und Kaliumpyrochromat entsteht Braunfärbung, welche durch Erhitzen an Intensität zunimmt; Eisenchlorid ruft schon in der Kälte Braunfärbung hervor, welche nach starkem Schütteln in Purpurfarbe mit bläulichem Schimmer übergeht, beim Erwärmen wird die Farbe anfangs intensiver und schlägt schliesslich in Grasgrün um; Platinchlorid erzeugt in der Wärme ebenfalls erst Braun- und dann Grünfärbung; ähnlich verhält sich Goldchlorid.

Die wasserhaltige Tetrahydrochinolinasulfonsäure krystallisiert in zwei Modificationen, die sich leicht in einander überführen lassen, und zwar bildet sich die rhombische aus verdünnteren Lösungen, während die monosymmetrische aus concentrirteren gewonnen wird. Hr. Prof. P. Groth hatte die Freundlichkeit, uns auf Grund der von Hrn. Dr. Leppla ausgeführten Messungen folgende Angaben zu machen.

### I. Rhombische Modification.



$$a : b : c = 0.5041 : 1 : 0.7511.$$

Meist nur die Combination der drei Pinakoide  $b = (010) \propto \bar{P} \propto$ ;  $a = (100) \propto \bar{P} \propto$ ;  $c = (001) o P$ ; an manchen Krystallen treten hierzu zwei Domen:  $e = (101) \bar{P} \propto$ ,  $d = (102) \frac{1}{2} \bar{P} \propto$ ; endlich zeigte ein Krystall auch die Pyramide  $o = (111) P$ .

	Beobachtet	Berechnet
$o : a = (111) : (100) =$	$40^{\circ} 112'$	—
$o : b = (111) : (010) =$	$69^{\circ} 3'$	$67^{\circ} 17'$
$o : c = (111) : (001) =$	$59^{\circ} 32'$	$59^{\circ} 4'$
$c : d = (001) : (102) =$	$36^{\circ} 35'$	$36^{\circ} 41'$
$a : e = (100) : (101) =$	$33^{\circ} 52'$	—

Spaltbar vollkommen nach  $c(001)$ , unvollkommen nach  $a(100)$ . Optische Axen  $(010)$ , Axe  $a$  erste Mittellinie. Axenwinkel in der Luft  $110^{\circ} 39'$ .



### II. Monosymmetrische Modification.

$$a : b : c = 0.4855 : 1 : 0.5298.$$

$$\beta = 55^{\circ} 10'.$$

Dünne Täfelchen nach  $b = (010) \propto P \propto$ , am Ende  $o = (\bar{1}11) P$  und meist auch  $r = (102) - \frac{1}{2} P \propto$ .

	Beobachtet	Berechnet
$m : m =$	$43^{\circ} 27'$	—
$o : o =$	$48^{\circ} 13'$	—
$o : m =$	$52^{\circ} 46'$	—
$r : m =$	$88^{\circ} 58'$	$88^{\circ} 20'$

Spaltbar nach  $b(010)$  vollkommen.

Axe  $b$  ist zweite Mittellinie der optischen Axen, deren Ebene  $31\frac{1}{2}^{\circ}$  mit der Vertikalaxe bildet.

Behandelt man die früher von uns beschriebene, aus *m*-Amidobenzolsulfonsäure entstehende Chinolinsulfonsäure wie oben mit Zinn und Salzsäure, so gewinnt man leicht eine Tetrahydrochinolinsulfonsäure, die mit der soeben beschriebenen in chemischer Beziehung völlige Uebereinstimmung zeigt. Dass auch in krystallographischer Hinsicht keinerlei Unterschied besteht, war Hr. Prof. Groth so freundlich uns mitzuthellen. Zum Ueberfluss haben wir die von ihrem Krystallwasser befreite Säure noch der Elementaranalyse unterworfen:

0.1611 g lieferten 0.2974 g Kohlendioxyd und 0.0782 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
	$C_9H_{10}NSO_3H$	
C	50.70	50.34 pCt.
H	5.16	5.37 „

Wir kommen also wie früher zu dem Resultat, dass bei der Anwendung der Skraup'schen Reaction auf *m*-Amidobenzolsulfonsäure eine Anasulfonsäure des Chinolins entsteht.

Auffällig erscheint, dass sowohl in der Bromsulfonsäure wie in der Bromcarbonsäure das in der Orthostellung befindliche Bromatom so leicht entfernt wird; das am Orthopunkt befindliche Halogen scheint demnach eine ähnliche, wenn auch wohl geringere Beweglichkeit zu besitzen wie das im Pyridinkern an der  $\alpha$ -Stelle haftende.

### 631. Ad. Claus und J. Krauss: Die Sulfonsäuren des Meta-kresols.

(Mitgetheilt von A. Claus.)

[Eingegangen am 10. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Bei unseren ersten Versuchen, welche darauf gerichtet waren, festzustellen, ob aus dem *m*-Kresol je nach Umständen beim Sulfoniren mehrere Monosulfonsäuren erhalten werden können, ergab sich das Resultat <sup>1)</sup>, dass immer nur eine einzige Monosulfonsäure entsteht, und zwar die, welche, wie unten bewiesen wird, die Sulfongruppe zur Hydroxylgruppe in Parastellung, also zur Methylgruppe in Orthostellung stehend enthält. Die Sulfonirung

<sup>1)</sup> Die näheren Angaben finden sich in: Krauss, Inaug. Dissertation. Freiburg i. Br. 1887.