

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 α -Stelle haftende.

631. A. d. 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 ¹⁾, 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

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

des *m*-Kresols erfolgt recht leicht. Wenn gleiche Gewichtsmengen reines Schwefelsäurehydrat und Kresol 3 — 4 Tage bei gewöhnlicher Temperatur vermischt gehalten werden, so ist der grösste Theil, wohl $\frac{3}{8}$ des Kresols sulfonirt, und wenn man ein solches Gemenge auf dem Dampfbad oder gar auf etwa 120° C. erhitzt, dann ist die Sulfonirung nach einigen Stunden beendet. Ein grösserer Ueberschuss von Schwefelsäure ist zu vermeiden, da sich sonst, in der Kälte sowohl, wie in der Wärme Disulfonsäure bildet.

Die *m*-Kresol-*p*-sulfonsäure, $C_6H_3 \cdot OH \cdot CH_3 \cdot SO_3H$, kann in drei verschiedenen Modificationen krystallisirt erhalten werden, die durch ihren Wassergehalt verschieden sind: 1) Kann dieselbe aus wässriger Lösung, oder besser aus einer Lösung in verdünnter Schwefelsäure bei niederer Temperatur in Form von kleinen, farblosen Blättchen oder Nadeln erhalten werden, welche 2 Moleküle Wasser enthalten.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	16.0	16.1 pCt.

Diese Krystalle schmelzen bei 75° C. (uncorr.) im Krystallwasser.

2) Aus concentrirter Schwefelsäure — wie sie nach dem Sulfonirungsprocess in der Regel übrig geblieben ist — scheiden sich schöne, grosse, farblose Krystallblättchen ab, welche bei 95—96° C. (uncorr.) schmelzen und nur $1\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser enthalten:

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	12.5	12.7 pCt.

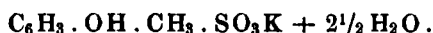
3) Die wasserfreie Säure, wie sie beim Entwässern der beiden zuerst beschriebenen Formen erhalten wird, bildet eine krystallinisch erstarrte Masse, deren Schmelzpunkt bei 118° C. (uncorr.) liegt. Bei einem Versuch, in welchem zur Sulfonirung Pyroschwefelsäure angewandt war, erhielten wir diese wasserfreie Form direct aus dem Rohproduct der Reaction in Form einer zusammengeschobenen Krystallmasse ausgeschieden. Die Analyse der wasserfreien Säure ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	44.67	44.77 pCt.
H	4.25	4.24 »

Die *m*-Kresol-*p*-sulfonsäure ist sehr leicht löslich in Wasser, doch ist sie, einmal scharf entwässert, kaum mehr zerfliesslich; auch in Alkohol ist sie sehr leicht löslich, und fast ebenso leicht löst sie sich in Aether und Benzol. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zersetzt sie sich unter Bräunung und unter Entwicklung des Geruches von Kresol. Auch von ihren Salzen sind einige, wie das Baryumsalz und namentlich das Bleisalz, weniger beständig. Mit Eisenchlorid giebt die Säure, wie schon von Engelhardt und Lat-

schinoff in ihrer kurzen Notiz ¹⁾ angegeben ist, eine schöne violette Färbung.

Das Kaliumsalz ist in Wasser leicht löslich und bildet sternförmige Aggregate von kleinen, fettglänzenden Kryställchen, die $2\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser enthalten:



	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	16.6	16.6 pCt.
K	17.2 ²⁾	17.3 » ²⁾

Das Natriumsalz, gleichfalls in Wasser leicht löslich, krystallisiert in ähnlichen undeutlichen Aggregaten, wie das Kaliumsalz. Beide Salze geben bei 110° C. ihr Wasser ab; sie sind beim Erhitzen verhältnissmässig beständig, da ihre Zersetzung erst bei 150° C. beginnt.

Das Baryumsalz, $(\text{C}_7\text{H}_7\text{O} \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, bildet in Wasser leicht lösliche kleine Warzen, die schon beim Trocknen über 90° C. Zersetzung erleiden:

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	3.4	3.1 pCt.
Ba	26.8 ²⁾	26.74 » ²⁾
S	6.26 ²⁾	6.01 » ²⁾

Das Bleisalz ist in Wasser leicht löslich, erleidet aber beim Eindampfen der wässerigen Lösung merklich Zersetzung unter Abscheidung von schwefelsaurem Blei und entwickelt in festem Zustand beim Erwärmen auf 90° C. nach kurzer Zeit den Geruch von *m*-Kresol.

Das Kupfersalz, $(\text{C}_7\text{H}_7\text{O} \cdot \text{SO}_3)_2\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$, krystallisiert am schönsten von allen *m*-kresolsulfonsauren Salzen. In Wasser ziemlich leicht löslich, bildet es glänzende, blassgrüne, regelmässig rosettenförmig aggregirte Stäbchen und Säulchen. Das Salz lässt sich nicht gut entwässern, da es sich schon bei 110° C. zu zersetzen anfängt. Eine mit der lufttrockenen Substanz ausgeführte Kupferbestimmung liess finden 12.7 pCt. Kupfer; dies entspricht der oben gegebenen Formel, für welche sich 12.8 pCt. Kupfer berechnen. Dieses Kupfersalz unterscheidet die *m*-Kresolmonosulfonsäure wesentlich von der weiter unten erwähnten Disulfonsäure, deren Kupfersalz so leicht löslich in Wasser ist, dass es nur durch vollständiges Eintrocknen aus dieser Lösung in fester Form erhalten werden kann.

Das *m*-Kresolsulfonchlorid, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O} \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$, wird durch Erhitzen eines scharf getrockneten Salzes mit der entsprechenden Menge

¹⁾ Zeitschr. für Chemie 1869, S. 622.

²⁾ Für wasserfreie Substanz.

Phosphorpentachlorid auf 120 — 125° C. dargestellt und bildet nach dem Reinigen einen dicken, kaum beweglichen, honiggelben Syrup, der unter keinen Umständen zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

	Berechnet	Gefunden
Cl	17.4	17.19 pCt.

Auch das aus dem Chlorid dargestellte Sulfamid krystallisirt nicht. Es ist in Wasser kaum, dagegen in Alkohol und Aether leicht löslich.

Zur Ortsbestimmung der von der Sulfongruppe in der *m*-Kresolsulfonsäure eingenommenen Stellung haben wir zuerst die Phosphorbromidreaction zu benutzen versucht, in der Hoffnung, durch Erhitzen der Sulfonsäure mit 3 Molekülen Phosphorpentabromid sowohl die Hydroxylgruppe, wie die Sulfongruppe durch Brom zu ersetzen und so zu einem bekannten Dibromtoluol zu gelangen. Allein die Reaction nimmt nicht den erwarteten Verlauf. Beim Erhitzen des Reactionsgemenges in zugeschmolzenen Röhren auf 120 — 130° C. geht eine Umsetzung scheinbar glatt vor sich, aber das Product derselben ist ein Gemenge von Dibromkresol und Tribromkresol; und wenn man auf höhere Temperatur, etwa bis 160 — 180° C. erhitzt, dann entstehen schwarze, schmierige Massen, aus denen ein Derivat des Kresols, welches sich von demselben durch Ersetzen der Hydroxylgruppe durch Brom ableitet, nicht isolirt werden kann. Es zeigt sich hier, was wir auch in anderen Versuchen mit den gechlorten Kresolen erfahren haben, dass die Ueberführung der Kresole in die entsprechenden Halogenderivate des Toluols wenigstens in der gewöhnlichen einfachen Weise nicht zu erreichen ist. Das oben erwähnte Gemenge von Dibrom- und Tribrom-Meta-kresol wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt und krystallisirt dann in farblosen glänzenden Nadeln, die keinen constanten Schmelzpunkt haben, sondern von 78 — 81° C. schmelzen. Sie lösen sich in wässrigem Kali leicht auf, und aus dieser Lösung fällt das Gemenge der gebromten *m*-Kresole auf Zusatz von Säuren wieder unverändert aus. Die Substanz besitzt unverkennbar den penetranten, abscheulichen Geruch, der auch den gechlorten Kresolen eigen ist. Die Brombestimmungen ergaben:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_7H_6Br_3O$	C_7H_5BrO
Br	66.4	66.8	60.2	69.3 pCt.

Ein ganz gleiches Gemisch von zweifach und dreifach gebromtem *m*-Kresol erhält man übrigens auch aus der weiter unten beschriebenen *m*-Kresoldisulfonsäure, wenn man dieselbe mit 5 Molekülen Phosphorpentabromid auf 120 — 130° C. erhitzt. Ein aus dieser Säure dargestelltes Präparat liess bei der Analyse finden 67.01 pCt. Brom.

Von besserem Erfolg für die Ortsbestimmung der *m*-Kresolsulfonsäure waren die Oxydationsversuche begleitet. Erhitzt man nämlich eine verdünnte wässrige Lösung der Sulfonsäure mit Chromsäure, so wird sie unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure direct und glatt in Toluchinon übergeführt, und damit ist ein unanfechtbarer Beweis dafür geliefert, dass die Sulfongruppe bei der Sulfonirung des Metakresols zur Hydroxylgruppe in Parastellung getreten ist. Dies stimmt mit der schon in einigen anderen Fällen gemachten Beobachtung überein, dass die orientirende Einwirkung der Hydroxylgruppe die der am gleichen Benzolkern angelagerten Alkylreste bei dem Antritt eines neuen Substituenten an den Benzolkern überwiegt.

Metakresoldisulfonsäure. Lässt man *m*-Kresol mit der 4—6fachen Menge Schwefelsäure 4—5 Tage unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen, oder erhitzt man das Gemisch einige Stunden auf dem Luftbad auf 120—140° C., so geht die Bildung der Disulfonsäure leicht vor sich; ob man einfache concentrirte oder rauchende Schwefelsäure, selbst Pyroschwefelsäure anwendet, ist ohne wesentlichen Einfluss, nur darf man die Temperatur nicht zu hoch gehen lassen und nicht zu lange erhitzen, weil sich sonst die Disulfonsäure wieder zersetzt. Ist in Folge unvollständigen Sulfonirens gleichzeitig Monosulfonsäure gebildet, so lässt sich diese leicht entfernen, da ihre Salze schwerer löslich sind, als die entsprechenden Salze der Disulfonsäure, und also zuerst auskrystallisiren. Besonders sind die Baryum- und Kupfersalze zu einer solchen Trennung geeignet.

Die *m*-Kresoldisulfonsäure hinterbleibt beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösung als eine ölige Flüssigkeit, die nicht erstarrt. Sie kann daher aus dem rohen Sulfonirungsgemisch nicht, wie die Monosulfonsäure, direct gewonnen werden, sondern muss durch Ueberführung in das Barytsalz von der Schwefelsäure getrennt werden. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether und Benzol.

Die Salze der Disulfonsäure sind, wie schon gesagt, leichter löslich, wie die der Monosulfonsäure. Die Salze der Disulfonsäure mit den Schwermetallen sind beständiger.

Die Salze der Alkalien krystallisiren aus den concentrirten Lösungen in farblosen Blättchen mit fettartigem Glanz. Das Kaliumsalz entspricht der Formel: $C_7H_6O \cdot (SO_3K)_2 + 3H_2O$.

Das Barytsalz ist in Wasser ebenfalls sehr leicht löslich und wird nicht in deutlichen Krystallformen erhalten. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_7H_6O(SO_3)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$.

	Berechnet	Geunden
H ₂ O	2.2	2.4 pCt.

Das Salz kann bis auf 140° erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen.

Das Bleisalz bildet ein in Wasser leicht lösliches, schwach-seidenglänzendes, krystallinisches Pulver, das übrigens beim anhaltenden Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Bleisulfat Zersetzung erleidet.

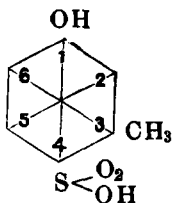
Das Kupfersalz ist in Wasser ausserordentlich löslich. Seine wässrige Lösung dampft zu einem grünen Syrup ein, der sich nach dem vollständigen Trocknen zu einem Pulver zerreiben lässt.

Das *m*-Kresoldisulfonchlorid, $C_7H_6O(SO_2Cl)_2$, in der gewöhnlichen Weise dargestellt, bildet eine dicke, schwerflüssige, honiggelbe Masse, die nicht krystallisiert.

	Berechnet	Gefunden
Cl	23.1	23.19 pCt.

Auch das Disulfamid, das in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich ist, kann nicht in fester Form erhalten werden; es bildet eine dicke, syrupförmige Masse.

Was die Stellungsbeziehungen in der *m*-Kresoldisulfonsäure anbetrifft, so wird man bei Zugrundelegung des folgenden Schemas für die Monosulfonsäure:



für die Stellung der zweiten Sulfongruppe a priori an die Stelle 5, die der Orientirung aller drei vorhandenen Substituenten widerspricht, nicht denken, sondern nur zwischen den Stellen 6 und 2 zweifelhaft sein können. Diese beiden letzten Stellungen sind von allen drei vorhandenen Substituenten zugleich orientirt, und man hätte demnach nach manchen Analogiefällen erwarten sollen, dass die beiden ihnen entsprechenden isomeren Disulfonsäuren hätten neben einander entstehen sollen. Ist, wie unsere bisherigen Versuche ergeben, wirklich nur eine Disulfonsäure entstanden, so sollte man dieser von rein theoretischem Standpunkt aus für die zweite Sulfongruppe die Stellung 6, als die bestorientirte. — zu CH_3 Para-, zu OH Ortho-, zu SO_3H Meta-Stellung — zuschreiben. Unser Versuch, die Frage durch die Phosphorbromidreaction zu entscheiden, ist, wie oben erwähnt, an dem abnormen Verlauf dieser Reaction gescheitert, doch hat Hr. A. Dreher eine weitere, darauf bezügliche Untersuchung in Angriff genommen, bei der namentlich auch nochmals geprüft werden soll, ob nicht etwa doch, vielleicht in ganz ge-

ringen Mengen, bei der Sulfonirung des *m*-Kresols eine zweite Disulfonsäure gebildet wird, deren Gewinnung beim Arbeiten mit grösseren Mengen eher gelingen möchte.

Schliesslich sei erwähnt, dass es auch gelingt, durch directes Sulfoniren des *m*-Kresols eine Trisulfonsäure zu erhalten; aber freilich ist es dazu nöthig, die Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure am besten unter Zusatz von Phosphorpentoxyd durch Erhitzen auf 180° C. so weit zu forciren, bis unter lebhaftem Aufschäumen Entwicklung von schwefliger Säure und theilweise Verkohlung eintritt. Dann muss die Reaction sofort unterbrochen werden, widrigenfalls schnell Alles verkohlt ist.

Von dieser *m*-Kresoltrisulfonsäure haben wir bis jetzt nur das Baryumsalz, welches in Wasser sehr leicht löslich ist, dargestellt. Seine Analysen ergaben folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ba	37.3	38.0	37.5 pCt.

Freiburg, im November 1887.

632. A. Claus und A. Stiebel: Metanitrochinolin.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 10. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unsere vor einiger Zeit in diesen Berichten (XX, 1381) vermuthungsweise angedeutete Ansicht, es möchte gelingen, durch Abänderung der Versuchsbedingungen auch die in Metastellung nitrirten Derivate des Chinolins durch Synthese aus den entsprechenden Anilinderivaten darzustellen — sind wir heute in der Lage, als durch den Versuch realisirt bestätigen zu können. — Aus dem einfachen Metanitroanilin selbst erhält man nämlich leicht, allerdings immer nur neben dem Phenanthrolin, ein Nitrochinolin, und zwar das bisher noch unbekannte Metanitrochinolin, wenn man die Synthese mit geringeren Mengen von Schwefelsäure und Glycerin, als La Coste angewendet hat, und unter Zusatz von Pikrinsäure ausführt. Ohne auf das Nähere, das Herr Stiebel an anderem Ort beschreiben wird, hier einzugehen, sei nur erwähnt, dass man bei Anwendung von 10 g Nitrilanilin, 2.6 g Pikrinsäure, 14 g Glycerin und 14 g Schwefelsäure die besten Ausbeuten — etwa 1 g reines *m*-Nitrochinolin — erhält. Es ist anzuerkennen, keine grösseren