

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer concentrirten Lösung des Kaliumsalzes in kleinen, glänzenden Nadeln nieder, die auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Beim Erwärmen mit Wasser werden sie zersetzt und über Schwefelsäure färben sie sich dunkel. Die Analyse gab Zahlen, die nur annähernd auf die Formel $\text{AgC}_3\text{H}_2\text{NO}_4$ stimmten.

	Ber. f. $\text{AgC}_3\text{H}_2\text{NO}_4$		Gefunden			
C	16.07	15.86	16.02	15.92	—	pCt.
H	0.89	1.32	1.30	1.11	—	»
N	6.25	6.65	—	—	—	»
Ag	48.21	47.42	46.88	47.06	46.96	»

Unsere Versuche, die freie Säure darzustellen, sowie gut charakterisirte Reduktionsprodukte zu erhalten, haben bis jetzt keine bestimmten Resultate ergeben.

Zum Schluss möchten wir noch erwähnen, dass salpétrigsaures Kali auf den Aethyläther der Mucobromsäure in ganz anderer Weise einwirkt als auf die freie Säure. Es bilden sich kleine, farblose Prismen eines in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Kalisalzes, denen die Formel $\text{K} \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_6$ zukommt.

	Berechnet		Gefunden			
C	31.77	31.45	31.44	—	—	pCt.
H	2.64	2.78	—	—	—	»
N	6.16	6.47	6.37	—	—	»
K	17.22	17.10	16.94	17.14	17.05	»

380. W. La Coste: Ueber Bromchinolinsulfonsäuren.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 3. August.)

Bromchinolin ist concentrirter Schwefelsäure gegenüber ungemein widerstandsfähig und wird von derselben noch bedeutend schwieriger angegriffen als Chinolin; trägt man schwefelsaures Bromchinolin in gewöhnliche rauchende Schwefelsäure ein, so wird auch nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade der grösste Theil der Base beim Uebersättigen mit Natronlauge unverändert wieder ausgefällt.

Zur Darstellung der Sulfonsäuren verfährt man am Besten in der Weise, dass man das Bromchinolin aus einem Tropftrichter mit Hahn langsam und unter häufigem Umschütteln zu der fünffachen Menge erwärmter Pyroschwefelsäure zutropfen lässt. Die bei der Einwirkung

frei werdende Wärme reicht meist aus, um die Reaktion ohne weitere Erwärmung von aussen völlig zu Ende zu führen; sollte das nicht der Fall sein, so genügt ein kurze Zeit andauerndes Erhitzen auf 130 bis 150°, um die letzten Antheile an Bromchinolin in Sulfonsäure überzuführen. Nach dem Erkalten giesst man das Reaktionsprodukt unter Umrühren in viel Wasser ein und erhält dann zuweilen sofort, gewöhnlich aber erst nach einiger Zeit, einen schweren, pulverigen, krystallinischen Niederschlag, dessen Menge sich im Verlauf von 24 Stunden noch bedeutend vermehrt. Der Niederschlag besteht bei Anwendung des aus Parabromanilin entstehenden Bromchinolins, dessen Darstellung ich jüngst beschrieben habe¹⁾, aus zwei isomeren Bromchinolinsulfonsäuren, die sich, obgleich sie in siedendem Wasser verschieden schwer löslich sind, doch durch Umkrystallisiren nicht von einander trennen lassen. Einen weiteren nicht unbeträchtlichen Antheil an Sulfonsäuren erhält man beim Verarbeiten der schwefelsäurehaltigen Lösung, die man vortheilhaft mit Calciumcarbonat absättigt; Baryumcarbonat lässt sich nicht verwenden, weil die schwer löslichen Baryumsalze der Sulfonsäuren vom Baryumsulfat fast vollständig mit niedergelassen werden. Aus der stark eingeeengten Lösung der Calciumsalze erhält man die Sulfonsäuren durch Ausfällen mit verdünnter Salzsäure; es ist nicht unwahrscheinlich, dass sich in den so gewonnenen Antheilen noch eine dritte, aber nur in verhältnissmässig geringer Menge auftretende isomere Säure vorfindet; bis jetzt habe ich dieselbe aber noch nicht in reinem Zustand isoliren können.

Die Trennung der vorerwähnten zwei Sulfonsäuren lässt sich leicht mit Hilfe der gut krystallisirenden Kaliumsalze durchführen, die sich hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser sehr bedeutend von einander unterscheiden. Aus der neutralen, mit Thierkohle entfärbten Lösung der Kaliumsalze, die man sich durch Eintragen der Säuren in heisse Kaliumcarbonatlösung darstellt, krystallisirt beim Erkalten zunächst ein Salz in kurzen, derben Prismen aus; die Lösung wird dann eingeeengt, von dem beim Abkühlen noch in geringer Menge sich ausscheidenden Krystallen rasch abfiltrirt und der freiwilligen Verdunstung überlassen; bei hinreichender Concentration krystallisirt dann nach kurzer Zeit auch das Kaliumsalz der zweiten Sulfonsäure in ziemlich grossen, durchsichtigen Tafeln. Die aus dem schwer löslichen Kaliumsalz abgeschiedene Säure wird im Folgenden mit dem Buchstaben α , die aus dem leichter löslichen erhaltene mit β bezeichnet werden. Um das Salz der α -Säure völlig rein zu erhalten, genügt ein einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser; das Salz der β -Säure lässt sich von dem stets noch in geringer Menge anhängenden

¹⁾ Diese Berichte XV, 557.

schwerer löslichen Salze in der Weise vollständig befreien, dass man dasselbe mehrmals in möglichst wenig kaltem Wasser löst und dann zum Krystallisiren bringt.

α -Bromchinolinsulfonsäure, $N C_9 H_5 \begin{matrix} \text{Br} \\ \diagdown \\ \text{S} O_2 \cdot O H \end{matrix}$ (N : Br 1 : 6).

Die durch Zusatz von Salzsäure aus der Lösung des Kaliumsalzes abgeschiedene Sulfonsäure lässt sich aus viel siedendem Wasser umkrystallisiren und bildet dann kurze, dünne, glänzende Nadelchen, die kein Krystallwasser enthalten. Bei der Analyse der Verbindung wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden	Berechnet
Br	27.66	27.77 pCt.
S	10.85	11.11 »

Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem dagegen verhältnissmässig leicht löslich; 1 Theil derselben braucht zur Lösung ungefähr 1255 Theile Wasser von 22° und 115 Theile siedendes Wasser; auch von Alkohol wird sie nur in geringer Menge aufgenommen. Die mit Ammoniak oder Kaliumcarbonat neutralisirte Lösung der Säure zeigt Metallsalzen gegenüber folgende Reaktionen:

Chlorbaryum erzeugt in der mässig concentrirten Lösung eine gallertartige Fällung, die anfangs durchsichtig ist, bald aber weiss und undurchsichtig wird; in verdünnter Lösung entsteht ein flockig krystallinischer Niederschlag, der auch in siedendem Wasser nur wenig löslich ist.

Chlorcalcium bringt weder in der Kälte noch beim Erwärmen einen Niederschlag hervor; beim Verdunsten der Lösung krystallisirt das Calciumsalz in feinen Nadeln aus.

Magnesiumsulfat bewirkt keinen Niederschlag, doch scheidet sich nach einiger Zeit das Salz in grossen, dünnen Blättern oder in durchsichtigen, gestreiften Prismen aus.

Zinksulfat erzeugt entweder sofort, oder nach kurzem Stehen, einen krystallinischen Niederschlag, der sich in heissem Wasser nur schwer löst; beim Erkalten krystallisirt das Salz in kurzen, durchsichtigen Nadelchen.

Manganchlorür bewirkt nach einiger Zeit die Ausscheidung kleiner, hellgelb gefärbter Nadeln.

Eisensulfat bringt nach kurzer Zeit einen krystallinischen, gelben Niederschlag und

Eisenchlorid einen ebensolchen, nur mehr gelbbraun gefärbten Niederschlag hervor.

Nickelsulfat und Kobaltnitrat rufen nach einigem Stehen eine grünliche, bezw. röthliche, körnig krystallinische Ausscheidung hervor.

Bleiacetat bewirkt sofort einen flockigen Niederschlag, der in heissem Wasser schwer löslich ist, sich aus dieser Lösung jedoch erst nach geraumer Zeit in kleinen, warzenförmigen Krystallaggregaten abscheidet.

Quecksilberchlorid bringt keinen Niederschlag hervor; erst nach längerem Stehen scheidet sich ein Salz in krystallinischen Krusten aus.

Kupfersulfat erzeugt sofort einen grünweissen, pulverig krystallinischen Niederschlag, der in heissem Wasser kaum löslich ist.

Silbernitrat bewirkt sofort einen ziemlich lichtbeständigen, weissen Niederschlag; derselbe löst sich nur schwer in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten als krystallinisches, aus kleinen Krystallfitterchen bestehendes Pulver, oder aus verdünnter Lösung in dünnen, kurzen Nadeln aus.

Zur besseren Charakteristik der Säure wurden einige auf diese Weise erhaltenen Salze, namentlich hinsichtlich ihres Gehaltes an Krystallwasser, untersucht.

α -Bromchinolinsaures Kalium, $\text{NC}_9\text{H}_5 \left\langle \begin{array}{l} \text{Br} \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\rangle \cdot \text{OK}$.

Das Salz krystallisirt in kurzen, derben, gestreiften Prismen, die aus einzelnen Nadeln gebildet sind und leicht in diese zerfallen; 1 Theil desselben löst sich in etwa 73 Theilen Wasser von 17° und in 14.6 Theilen siedendem Wasser. Beim Erhitzen decrepirt das Salz und hinterlässt beim gelinden Glühen Bromkalium und Kaliumsulfat.

Die Analyse ergab:

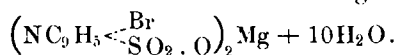
	Gefunden	Berechnet
K	11.86	11.99 pCt.

Auch das Ammoniumsalz dieser Säure krystallisirt aus einer heiss bereiteten Lösung leicht in feinen, verfilzten Nadeln, während sich das Salz der isomeren Säure nur schwer in krystallinischer Form erhalten lässt.

α -Bromchinolinsulfonsaures Baryum, $\left(\text{NC}_9\text{H}_5 \left\langle \begin{array}{l} \text{Br} \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\rangle \cdot \text{O} \right)_2 \text{Ba}$.

Das als krystallinischer Niederschlag ausgefällte Salz ist wasserfrei; auch in heissem Wasser ist es kaum löslich. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
Ba	19.29	19.24 pCt.

α -Bromchinolinsulfonsaures Magnesium,

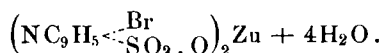
Das Salz lässt sich, wie schon angegeben, leicht in farblosen Krystallblättern erhalten, die an der Luft kaum verwittern; es giebt sein sämtliches Krystallwasser schon bei einer Temperatur von etwa 120° ab. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

Im lufttrockenen Salz:

	Gefunden	Berechnet
Mg	3.07	3.07 pCt.
H ₂ O	23.71	23.14 »

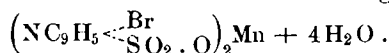
In dem bis zum constanten Gewicht getrockneten Salz:

	Berechnet	Gefunden
Mg	4.00	3.99 pCt.

 α -Bromchinolinsulfonsaures Zink,

Das aus Wasser unkrystallisirte Salz bildet dünne, glänzende, farblose Nadeln, die ihr Krystallwasser bei 120° vollständig verlieren; die Analyse führte zu folgenden Resultaten:

	Gefunden	Berechnet
Im lufttrockenen Salz: Zn	9.08	9.12 pCt.
H ₂ O	10.22	10.12 »
Im getrockneten Salz: Zn	10.23	10.15 »

 α -Bromchinolinsulfonsaures Mangan,

Das Salz krystallisirt aus Wasser in kurzen, hell grünlichgelb gefärbten Nadeln, die ihr Krystallwasser bei derselben Temperatur wie das Zinksalz leicht und vollständig abgeben. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
Mn	7.97	7.81 pCt.
H ₂ O	10.48	10.27 »

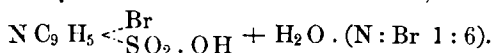
 α -Bromchinolinsulfonsaures Silber, $\text{NC}_9\text{H}_5 \begin{array}{c} \text{Br} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{O}_2 \cdot \text{O Ag}$.

Das aus viel siedendem Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirende Salz enthält kein Krystallwasser; bei der Bestimmung des Silbergehaltes lieferte es jedoch stets zu niedrige Werthe, vielleicht in Folge einer geringen Zersetzung während des Erhitzens; das als

pulveriger Niederschlag ausgefällte Salz gab bei der Analyse folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
Ag	27.19	27.34 pCt.

β -Bromchinolinsulfonsäure,



Die zweite isomere Sulfonsäure lässt sich aus der Lösung ihres Kaliumsalzes ebenfalls durch Zusatz von Salzsäure abscheiden; da sie jedoch in Wasser etwas leichter löslich ist, als die schon beschriebene, so dampft man, um Verluste zu ersparen, die Mutterlauge zur Trockne ein und entfernt aus dem Rückstand durch Behandlung mit geringen Mengen kalten Wassers das Chlorkalium. Aus siedendem Wasser krystallisirt die Säure in kurzen, derben Nadeln, die 1 Molekül Krystallwasser erhalten, das sie beim Erhitzen auf 150—160° abgeben.

	Gefunden		Berechnet
H ₂ O	6.22	5.97	5.90 pCt.

Die Analyse der bis zum constanten Gewicht getrockneten Säure ergab:

	Gefunden	Berechnet
Br	27.54	27.77 pCt.
S	10.98	11.11 »

Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem bedeutend leichter löslich; 1 Theil der entwässerten Säure braucht zur Lösung ungefähr 646 Theile Wasser von 22° und 36.3 Theile siedendes Wasser, ist also bedeutend leichter löslich als ihr Isomeres.

Von der krystallisirten, wasserhaltigen Säure löst sich 1 Theil in 608 Theilen kaltem und 34.16 Theilen siedendem Wasser. Auch die Salze der β -Bromchinolinsulfonsäure sind leichter löslich und krystallisiren besser als die der α -Säure. Eine neutrale Lösung der Säure zeigt Metallsalzen gegenüber folgende Reaktionen:

Chlorbaryum bewirkt in concentrirten Lösungen nach kurzer Zeit, in verdünnten erst nach längerem Stehen eine krystallinische Ausscheidung.

Chlorcalcium bewirkt keinen Niederschlag; das Calciumsalz ist sehr leicht löslich und konnte beim Verdunsten nicht in Krystallen erhalten werden.

Magnesiumsulfat, Zinksulfat, Manganchlorür, Eisensulfat, Eisenchlorid, Nickelsulfat, Kobaltnitrat, Bleiacetat, Kupfersulfat erzeugen in mässig concentrirten Lösungen keinen Niederschlag; nach längerem Stehen scheiden sich in krystallinischer Form aus:

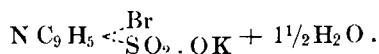
Magnesium-, Zink-, Mangansalz in farblosen Krystallen; Eisen-oxydul- und Oxydsalz als durchsichtige, bräunlich gefärbte Täfelchen; Nickelsalz in kleinen, grünen Prismen; Cobaltsalz in kleinen, hellrothen Prismen; Kupfersalz in Krystallaggregaten, aus blauen, kurzen Nadeln bestehend.

Quecksilberchlorid bewirkt einen krystallinischen, weissen Niederschlag, der in siedendem Wasser löslich ist und sich beim Erkalten in kleinen Warzen wieder abscheidet.

Silbernitrat erzeugt einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der in siedendem Wasser löslich ist und beim Erkalten in kleinen Nadeln auskrystallisirt.

Auch von dieser Säure wurden einige Salze genauer untersucht.

β -Bromchinolinsulfonsaures Kalium,



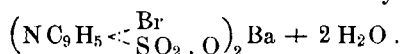
Das Salz krystallisirt aus Wasser in ziemlich grossen, farblosen, durchsichtigen Tafeln, die in heissem Wasser sehr leicht löslich sind; bei 22° braucht 1 Theil 5.8 Theile zur Lösung. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
H ₂ O	7.79	7.58	7.64 pCt.

In dem bis zum constanten Gewicht getrockneten Salz:

	Gefunden	Berechnet
K	11.86	11.99 pCt.

β -Bromchinolinsulfosaures Baryum,



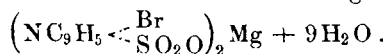
Das aus der concentrirten Lösung des Kaliumsalzes ausgefällte Salz wurde aus siedendem Wasser umkrystallisirt, in dem es ziemlich schwer löslich ist; man erhält es beim Erkalten in kleinen, zu halbkugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	4.78	4.82 pCt.

In dem bis zum constanten Gewicht getrockneten Salz:

	Gefunden	Berechnet
Ba	19.29	19.24 pCt.

β -Bromchinolinsulfonsaures Magnesium,



Das Salz wurde dargestellt durch Erhitzen einer wässrigen Lösung der Säure mit Magnesiumcarbonat; es krystallisirt nach dem

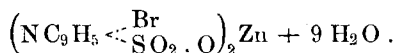
Einengen der Lösung in kleinen, farblosen Nadeln. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	21.11	21.31 pCt.
Mg	3.17	3.14 »

In dem bis zum constanten Gewicht getrockneten Salz:

	Gefunden	Berechnet
Mg	3.87	3.99 pCt.

β -Bromchinolinsulfonsaures Zink,



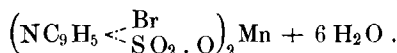
Das Salz krystallisirt aus der mit Zinkvitriol versetzten heissen Lösung des Kaliumsalzes beim Erkalten in grossen, durchsichtigen, zuweilen gestreiften, sechseitigen Tafeln, die sich in heissem Wasser leicht lösen. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	20.24	22.22 pCt.
Zn	8.02	8.10 »

In dem bis zum constanten Gewicht getrockneten Salz:

	Berechnet	Gefunden
Zn	10.23	10.15 pCt.

β -Bromchinolinsulfonsaures Mangan,



Das Salz krystallisirt aus der mit Manganchlorür versetzten Lösung des Kaliumsalzes in farblosen, in heissem Wasser leicht löslichen Tafeln, die bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	21.01	20.48 pCt.
Mn	6.83	6.92 »

In dem bis zum constanten Gewicht getrockneten Salz:

	Gefunden	Berechnet
Mn	8.62	8.71 pCt.

Alle diese Salze geben ihr Krystallisationswasser erst bei ziemlich hoher Temperatur (etwa 170—180°) vollständig ab.

β -Bromchinolinsulfonsaures Silber, $\text{NC}_9\text{H}_5 \llcorner \begin{matrix} \text{Br} \\ \text{SO}_2 \cdot \text{O} \end{matrix} \cdot \text{OAg}$.

Das Salz bildet, aus siedendem Wasser umkrystallisirt, farblose, glänzende Nadeln, die ziemlich lichtbeständig sind. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet
Ag	27.48	27.43	27.34 pCt.

Auch mit Anilin geben die beiden Bromchinolinsulfonsäuren gut krystallisirende Salze, von denen das der α -Säure erst bei hoher Temperatur unter Zersetzung schmilzt, während das der isomeren β -Verbindung schon unter 200° erweicht, jedoch ohne vollständig zu schmelzen.

381. W. La Coste: Ueber Nitro- und Amidobromchinolin.

[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 3. August.)

Das Bromchinolin, aus *p*-Bromanilin dargestellt, kann gerade so bequem wie in Sulfonsäuren auch in die Mononitroverbindung übergeführt werden; man lässt zu dem Zweck die freie Base langsam zu einer Mischung von 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil rauchender Salpetersäure, die sich in einem dünnwandigen Kolben befindet, zutropfen.

Wird die Einwirkung zu heftig, was namentlich beim Verarbeiten grösserer Mengen Bromchinolin leicht vorkommt, so mässigt man dieselbe durch vorübergehendes Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten in viel Wasser eingegossen, wobei sich ein Theil des entstandenen Nitrobromchinolins in gelbbraunen Flocken, zuweilen auch als krystallinischer Niederschlag abscheidet, der gewöhnlich ziemlich stark durch ein gelbbraun gefärbtes, in verdünnter Natronlauge lösliches Harz verunreinigt ist und daher am besten für sich weiter verarbeitet wird. Aus der sauren Lösung wird der Rest des Nitrobromchinolins durch Neutralisation mit Soda ausgefällt und nach dem Trocknen zweimal aus siedendem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. In derselben Weise lässt sich auch aus den zuerst ausgefallten Antheilen, die man, um die harzartigen Verunreinigungen zu entfernen, zweckmässig zuvor mit verdünnter Natronlauge behandelt, die Verbindung in reinem Zustand isoliren.

Das so dargestellte Nitrobromchinolin, $\text{NC}_9\text{H}_5\text{-}\overset{\text{Br}}{\underset{\text{NO}_2}{\text{C}}}$ (N : Br 1 : 6), bildet in reinem Zustande gelblichweisse, lange, glänzende Nadeln, die bei 133° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt flüchtig sind. Die Analyse der Verbindung führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	42.61	42.68 pCt.
H	1.73	1.97 »
Br	31.82	31.62 »
N	10.65	11.06 »