

chinolin dargestellten übereinstimmten, so dass aus diesen Thatsachen wohl die Identität der beiden Dibromchinoline gefolgert werden darf.

Es sollte der Versuch gemacht werden, die Bromatome gegen Cyangruppen auszutauschen, um dann die im Benzolkern substituirte Chinon-*p*-dicarbonsäure zu gewinnen. Um jedoch nicht in das Arbeitsgebiet La Coste's einzugreifen, wird vielmehr die Chinolinbenzo-*p*-dicarbonsäure (N:COOH.COOH 1:1':4') aus Amidoterephtalsäure darzustellen versucht werden. Jene Säure könnte vielleicht mit Vortheil Verwendung finden, zu entscheiden, ob die Metachinolinbenzocarbonsäure eine wirkliche Metaverbindung (N:COOH 1:2') ist, oder vielmehr eine solche, in welcher die COOH-gruppe zum Stickstoff in der Stellung 4':1 sich befindet. Durch Abspaltung von Kohlensäure aus der dem Stickstoff benachbarten COOH-gruppe der Chinolinbenzo-*p*-dicarbonsäure würde eine Säure entstehen, welche die COOH-gruppe zum Stickstoff in der Stellung 4':1 enthielte. Durch direkten Vergleich dieser Säure mit Skraup's Metachinolinbenzocarbonsäure liesse sich dann leicht eine Entscheidung in Bezug auf Identität oder Verschiedenheit der beiden Verbindungen treffen.

Würzburg, Januar 1884.

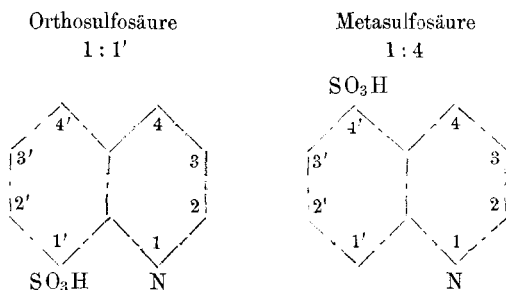
52. Joseph Happ: Ueber Parachinolinsulfosäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Mittheilung aus dem Laboratorium des technol. Instituts der Universität Würzburg. — No. 2.]

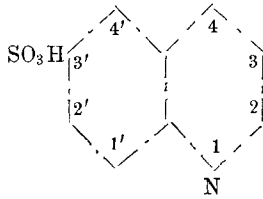
(Eingegangen am 16. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von Sulfosäuren des Chinolins sind bis jetzt 2 bekannt: die *o*- und *m*-Sulfosäure, die bei direkter Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinolin¹⁾ entstehen. Es kommen ihnen folgende Strukturen zu:



¹⁾ Lubavin, Ann. Chem. Pharm. 155, 313; Bedall und Fischer, diese Berichte XV, 684; La Coste, diese Berichte XV, 196.

Eine Parasulfosäure (1:3')



musste entstehen, wenn Sulfanilsäure mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure erhitzt wurde.

Zur Darstellung derselben wurden deshalb 75 g Sulfanilsäure, 24 g Nitrobenzol und 120 g englische Schwefelsäure am Rückflusskühler erhitzt. Es wurde dann in bekannter Weise mit Wasser versetzt, das Nitrobenzol abgetrieben und die wässrige Lösung der Säure mit Baryumcarbonat gesättigt. Das in Wasser lösliche, chinolinsulfosaure Baryum wurde vom Baryumsulfat getrennt und dann mit Schwefelsäure daraus die freie Sulfosäure gewonnen. Nach dem Eindampfen und längerem Stehenlassen wurde sie als Krystallbrei erhalten und durch wiederholtes Umkrystallisiren (unter Behandeln mit Thierkohle) rein erhalten.

Sie bildet farblose, stark lichtbrechende, glänzende, harte, luftbeständige Nadeln. Sie ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser; Alkohol löst in der Kälte nur schwer, etwas leichter in der Wärme. Die wässrige Lösung ist zur Uebersättigung geneigt. Die Lösung röthet Lackmus und treibt Kohlensäure aus. — Die Säure schmilzt bei 260° noch nicht; auf dem Platinblech erhitzt, verkohlt sie unter Aufblähen und unter Verbreitung von Chinolingeruch.

Die *p*-Chinolinsulfosäure krystallisirt mit 1½ Molekülen Wasser, das sie beim Erhitzen auf 120° abgibt:

Berechnet	Gefunden
11.4	11.7 pCt.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Säure ergab:

	Gefunden		Berechnet für C ₉ H ₆ (SO ₃ H)N
C	51.3	51.4	51.67 pCt.
H	3.6	3.4	3.35 »
N	—	—	6.69 »
S	15.5	—	15.31 »
O	—	—	22.98 »

Das Baryumsalz, dargestellt durch Sättigung der Säure mit Baryumcarbonat, scheidet sich aus wässriger Lösung in krystallinischen

Blättchen aus. — Das bei 120⁰ getrocknete Salz ergab 24.4 pCt. Baryum; berechnet für $(C_9H_6SO_3N)_2Ba$: 24.6 pCt.

Das Kaliumsalz, durch Neutralisation der Säure mit Kalilauge erhalten, bildet glänzende Tafeln. — In dem bei 120⁰ getrockneten Salze wurden gefunden 15.5 pCt. Kalium; berechnet für $C_9H_6(SO_3K)N$ 15.8 pCt.

Das Natriumsalz, analog erhalten, krystallisirt in Spiesßen. Gefunden (bei 120⁰ getrocknet) 10.1 und 10.0 pCt. Natrium; berechnet 9.9 pCt. für $C_9H_6(SO_3Na)N$.

Ein Silbersalz, $C_9H_6(SO_3Ag)N$, wurde durch Sättigen der Säure mit Silbercarbonat erhalten; es scheidet sich beim Erkalten der heissen Lösung in feinen, weissen Nadeln ab.

Gefunden: 33.7 und 34.2 pCt. Silber; berechnet 34.1 pCt. (Bei 120⁰ getrocknet.)

Bei einem Versuche, dies Salz durch Umsetzung von sulfochinolin-saurem Ammonium mit Silbernitrat zu erhalten, resultirte eine gelatinirende Lösung; durch Abdampfen derselben zur Trockne, Auslaugen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Wasser wurde ein ebenfalls in Nadeln krystallisirendes, saures Salz, $2(C_9H_6NSO_3Ag) \cdot C_9H_7NSO_3$, erhalten.

Gefunden: 24.4 und 25.8 pCt. Silber; berechnet 25.7 pCt. (Bei 120⁰ getrocknet.)

Um ein Kupfersalz darzustellen, wurden verschiedene Wege eingeschlagen, doch ohne das gewünschte Resultat zu erreichen. Unter gleichzeitigem Auftreten von freier Chinolinsulfosäure schieden sich bald grün, bald blaugefärbte Kupferverbindungen aus, basische Salze, die nicht näher untersucht wurden.

Beim Schmelzen der Sulfosäure mit Aetzkali entsteht ein Oxychinolin, das mit Skraup's Paraoxychinolin identisch sein dürfte. Schmelzpunkt 193⁰.

Mit der Untersuchung dieses Oxychinolins und weiteren Versuchen bin ich noch beschäftigt.

Würzburg, Januar 1884.