

116. Otto Fischer und C. A. Willmack: Ueber Parachinolinsulfosäure und deren Homologe.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Die vor Kurzem von Happ¹⁾ veröffentlichte Darstellungsweise der *p*-Chinolinsulfosäure veranlasst uns die Resultate einer noch nicht ganz abgeschlossenen Untersuchung über denselben Gegenstand schon jetzt kurz mitzuthellen.

Die Bildung der *p*-Chinolinsulfosäure aus Sulfanilsäure und Glycerin wurde von dem Einen von uns schon vor mehr als sechs Monaten entdeckt, (D.-R. P. 3. August, 1883) und seitdem die betreffende Reaktion von uns gemeinschaftlich weiter verfolgt. Die von Happ über *p*-Chinolinsulfosäure gemachten Angaben sind im Wesentlichen in Uebereinstimmung mit unseren Beobachtungen, nur fanden wir den Krystallwassergehalt der freien Säure etwas höher. Unsere Substanz gab Zahlen, die für zwei Moleküle Krystallwasser stimmen, während Happ nur anderthalb Moleküle annimmt. Die analytischen Details dieser Untersuchung werden demnächst an anderer Stelle ausführlich mitgetheilt.

p-Cyanchinolin. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man das Kalisalz der neuen Chinolinsulfosäure, mit dem halben Gewicht Cyankalium innig gemischt, der trocknen Destillation unterwirft. Das gebildete Cyanid erstarrt in der Vorlage, wird von nebenbei gebildeter Blausäure, kohlensaurem Ammoniak, u. s. w. durch Waschen mit Wasser und Natronlauge getrennt und nun durch Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin gereinigt. Man erhält dasselbe so in kleinen Warzen, die meist gelblich gefärbt sind. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es in farblosen Nadeln. In Salzsäure löst sich die Substanz mit intensiv rother Farbe. Der Schmelzpunkt der Substanz wurde bei 131° C. beobachtet, jedoch erweicht dieselbe schon etwas früher.

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₆ N. CN.
N	18.06	18.18 pCt.

p-Chinolinecarbonsäure. Wird das beschriebene Cyanid mit concentrirter Salzsäure einige Stunden auf 140° C. erhitzt, so bildet sich die entsprechende Carbonsäure, welche sich als identisch erwies mit der von Schlosser und Skraup²⁾ auf anderem Wege erhaltenen *p*-Chinolinbenzcarbonsäure.

1) Diese Berichte XVII, 191.

2) Monatshefte Bd. II, 526.

γ -Methyl- α -chinolinsulfosäure. *p*-Amido-*m*-sulfotoluolsäure, nach den Angaben von H. von Pechmann¹⁾ bereitet, wurde mit 3 Theilen Glycerin, $3\frac{1}{2}$ Theilen Englischer Schwefelsäure und $\frac{3}{4}$ Theilen Nitrobenzol vorsichtig zum Sieden erhitzt. Nach etwa zweistündigem Kochen ist die Reaktion beendet und krystallisirt schon theilweise die gebildete Methylchinolinsulfosäure in der Hitze aus. Durch Abkühlen der Reaktionsmasse erhält man einen Krystallbrei, welcher beinahe sämmtliche gebildete γ -Methyl- α -chinolinsulfosäure enthält. Man wäscht nun mit Wasser, decantirt verschiedene Male von der braun gefärbten Lösung und krystallisirt schliesslich die Säure aus kochendem Wasser. Die Ausbeute ist etwa gleich der angewandten *p*-Amido-*m*-sulfotoluolsäure. Die γ -Methyl- α -chinolinsulfosäure krystallisirt in farblosen Blättchen und ist selbst in siedendem Wasser ziemlich schwer löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8N \cdot SO_3H$
C	53.84	53.81 pCt.
H	4.17	4.03 »

α -Oxy- γ -methylchinolin. Beim Schmelzen der beschriebenen Methylchinolinsulfosäure mit $2\frac{1}{2}$ Theilen Aetznatron erhält man α -Oxy- γ -methylchinolin, welches in derselben Weise isolirt wird wie das früher beschriebene α -Oxychinolin aus α -Chinolinsulfosäure. Das gebildete Oxyderivat wird mit Wasserdampf destillirt, wobei man dasselbe in weissen Blättchen erhält. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. Aus Aether erhält man die Substanz in farblosen, wohl ausgebildeten Tafeln. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung — überhaupt erinnert dieses Oxy-methylchinolin in seinen Eigenschaften sehr an das α -Oxychinolin. Der Schmelzpunkt liegt zwischen $95-96^{\circ}C$. Die Substanz destillirt und sublimirt unzersetzt.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8N \cdot OH$
C	74.94	75.4 pCt.
H	5.84	5.66 »
N	8.77	8.8 »

Platindoppelsalz. Man erhält dasselbe aus der freien Säure durch Behandeln mit Platinchlorid als schwer löslichen, dottergelben Niederschlag von kleinen Nadeln.

	Gefunden	Berechnet für $PtCl_4, (C_{10}H_8N \cdot OH \cdot HCl)_2 + 2H_2O$
Pt	27.08	26.98 pCt.
$2H_2O$	4.8	4.7 »

¹⁾ Ann. Chem Pharm. 173, 195.

Salzsaures Salz. Durch Lösen des Oxykörpers in Aether und Alkohol und Einleiten von Salzsäure erhält man das salzsaure Salz als hellgelben, in Wasser leicht löslichen, pulverigen Niederschlag.

α -Oxy- γ -methylchinolintetrahydrür. Diese Substanz wird in derselben Weise erhalten, wie das früher beschriebene α -Oxychinolintetrahydrür. Das neue Hydrür krystallisirt aus Benzol in farblosen Nadeln oder Blättchen, schwer löslich in kaltem Benzol, fast unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}N.OH$
C	73.58	73.62 pCt.
H	8.07	7.98 »

Nitrosoderivat. Versetzt man eine Lösung des Tetrahydrürs in verdünnter Schwefelsäure mit salpetrigsaurem Natron, so fällt der Nitrosokörper in Form von gelb gefärbten Krystallnadeln aus. Man filtrirt rasch ab und krystallisirt aus verdünntem Holzgeist. Die Substanz bildet kleine gelbe Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{11}N(OH).NO$
N	14.39	14.59 pCt.

Wir beabsichtigen diese Untersuchung fortzusetzen.

117. Otto Nauen: Ueber Triphenylmethylamin.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der k. Akad. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Behufs der Darstellung des Triphenylmethylamins wurde Triphenylcarbinol mit der äquivalenten Menge von Phosphorpentachlorid zusammengebracht, und nach der ersten stürmischen Reaktion das gebildete Phosphoroxychlorid im Oelbade bei 120—130° in einem kräftigen Kohlensäureströme abdestillirt.

Zum entstandenen Triphenylmethanchloride wurde dann die gleiche Gewichtsmenge Naphtalin zugesetzt, das Gemisch auf etwa 130° erwärmt und trocknes Ammoniakgas eingeleitet. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit Ligroin ausgezogen, wobei eine grau oder grün gefärbte Substanz in ziemlicher Menge zurückblieb, die in Alkohol, Aether, Ligroin unlöslich, in Benzol leicht löslich war, und aus der ein krystallisirendes Produkt nicht isolirt werden konnte. Die Ligroinlösung enthält neben Naphtalin die gesuchte Verbindung, welche durch Einleiten von Salzsäure ausgefällt wird. Man erhält einen voluminösen Niederschlag, der noch etwas Naphtalin enthält und den man nach dem Trocknen, um ihn davon zu trennen, in verdünnter Salzsäure