

suchung unterworfen. Diese ist, soweit es sich dabei um den Vergleich der Eigenschaften, sowie der unter den nämlichen Bedingungen erfolgenden Umsetzungen und Zersetzungen der Schleimsäure, Zuckersäure und Iozuckersäure handelt, nunmehr zu einem gewissen Abschluss gebracht; wir werden darüber in einem der nächsten Hefte berichten.

**10. Alfred Einhorn und Richard Lauch: Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chinolinderivate.**

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der königl. Akademie zu München.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Vor einigen Monaten hat der Eine<sup>1)</sup> von uns eine von Hrn. Professor von Baeyer entdeckte Methode, unterchlorige Säure auf organische Substanzen einwirken zu lassen, veröffentlicht und zugleich angegeben, dass weitere Versuche über die Grenzen der Anwendbarkeit dieses Verfahrens im Gange seien. Da nun Hr. Professor Erlenmeyer<sup>2)</sup> in einer mit Hrn. J. Rosenhek gemeinschaftlich abgefassten Notiz über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chinolin sich ebenfalls die Aufgabe gestellt hat, die Anwendbarkeit der Borsäuremethode auf eine Klasse organischer Körper zu studiren, und dabei ein Kapitel gewählt hat, welches wir schon seit einiger Zeit bearbeitet haben, so sehen wir uns ganz gegen unseren Wunsch genöthigt, einige Resultate unserer noch unfertigen Arbeit zu publiciren.

Bringt man Chinolin zu einer filtrirten, klaren Lösung von unterchloriger Säure, welche man durch Versetzen einer wässerigen Chlorkalklösung mit einem Ueberschuss von Borsäure erhält, so findet eine starke Erwärmung statt, welche man zweckmässig durch Abkühlen mässigt. Die Flüssigkeit trübt sich dabei, indem sich basisch borsaurer Kalk ausscheidet, und in der stark verharzten Reactionsmasse findet sich neben unverändertem Chinolin auch Carbostryl vor.

Letzteres lässt sich leicht isoliren, wenn man die Flüssigkeit nach vorhergehender Behandlung mit schwefliger Säure mit Aether oder Chloroform extrahirt, die Extracte mit verdünnter Sodalösung wäscht und die Lösungsmittel abdunstet. Ein so hergestelltes Präparat

<sup>1)</sup> R. Lauch: Diese Berichte XVIII, 2287.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 3295.

wurde verschiedene Male aus Wasser umkrystallisirt, zeigte dann den Schmelzpunkt 198—199° und gab bei der Elementaranalyse die für Carbostyryl verlangten Werthe.

Ber. für $C_9H_7NO$		Gefunden	
C	74.48	74.28	— pCt.
H	4.8	5.08	— »
N	9.6	—	9.59 »

Diese Herstellungsweise des Carbostyryls ist jedoch nicht lohnend, weshalb wir uns veranlasst gesehen haben die Methode in der Weise zu modificiren, dass eine kalte, verdünnte, wässrige Lösung von borsäurem Chinolin, welches man beim Erkalten einer heissen Lösung von Chinolin in Borsäure leicht in weissen Krystallen erhält, mit einer abgekühlten, wässrigen Auflösung von Chlorkalk versetzt wird, wobei sich nach einiger Zeit lange, weisse Nadeln in dem Gefäss ausscheiden, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Diese Krystalle erwiesen sich jedoch nicht als Carbostyryl, sie schmelzen bei 112°, enthalten Chlor und gaben bei der Elementaranalyse folgendes Resultat:

Ber. für $C_9H_6NOCl$			Gefunden	
C	60.17	59.88	59.71	60.44 pCt.
H	3.34	4.1	3.4	3.44 »
N	7.8	—	—	7.7 »
Cl	19.78	—	—	19.69 »

Diese Werthe passen am Besten für eine Substanz von der empirischen Zusammensetzung  $C_9H_6NOCl$ . Die vorliegende Verbindung ist zur Darstellung von Carbostyryl geeignet, welches daraus beim Auflösen in Alkalien und darauf folgenden Ausfällen mit Kohlensäure entsteht.

Wir wollen noch erwähnen, dass wir auch bei der Einwirkung von unterchlorigsaurem Natron auf eine Lösung von borsäurem Chinolin je nach den Reactionsbedingungen sowohl die Bildung des soeben beschriebenen chlorhaltigen Körpers als diejenige von Carbostyryl beobachtet haben, und dass man beim Behandeln einer wässrigen Lösung von Carbostyrylalkali mit unterchlorigsaurem Natron durch Ausfällen mit Kohlensäure ebenfalls ein chlorhaltiges Product erhält, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt in weissen Nadeln erhalten wird, die bei 112° schmelzen und nach den bis jetzt vorliegenden Analysen identisch zu sein scheinen mit dem Körper, welchen wir aus borsäurem Chinolin und Chlorkalklösung erhalten haben.

Ber. für $C_9H_6NOCl$		Gefunden		
C	60.17	59.7	59.8	— pCt.
H	3.34	3.9	3.9	— »
N	7.8	—	—	7.8 »
Cl	19.78	—	—	— »

Wir beabsichtigen diese Arbeit fortzusetzen und werden in einem der nächsten Hefte auch auf das Verhalten der Pyridinabkömmlinge gegen unterchlorige Säure zu sprechen kommen, Studien, welche wir schon vor einiger Zeit aufgenommen haben.

## 11. Otto N. Witt: Zur Kenntniss der isomeren $\alpha$ -Naphtylaminsulfosäuren.

[Erste Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Ueber die verschiedenen vom  $\alpha$ -Naphtylamin sich ableitenden isomeren Sulfosäuren liegen nur ungenügende Angaben vor, welche bei der grossen technischen Bedeutung dieser Substanzen einer Klärung und Sichtung dringend bedürfen. Ich habe die zu diesem Zwecke nothwendigen Versuche angestellt und werde im Nachfolgenden über dieselben, soweit sie zum Abschlusse gediehen sind, berichten.

Am längsten bekannt und am genauesten studirt ist die 1850 von Piria<sup>1)</sup> entdeckte Naphtionsäure. Dieselbe wurde, neben der sogenannten Thionaphtamsäure durch die Einwirkung von Ammoniumsulfid auf Nitronaphtalin in wässrigalkoholischer Lösung erhalten.

1874 kündigten E. Schmid und B. Schaal<sup>2)</sup> in einer vorläufigen Notiz eine vergleichende Untersuchung der  $\alpha$ -Naphtylaminsulfosäuren an und erklärten, ohne analytische Belege, durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure in der Wärme auf  $\alpha$ -Naphtylamin, zwei isomere Säuren erhalten zu haben, deren eine mit der Piria'schen identisch sei. Durch Reduction von Nitronaphtalinsulfosäure hatten sie ein drittes Isomeres erhalten, welches später auch von Cleve<sup>3)</sup> untersucht wurde.

1) R. Piria, Ann. Chem. Pharm. 78, 31.

2) E. Schmidt und B. Schaal, diese Berichte VII, 1367.

3) P. F. Cleve, Bull. 24, 511. — Verh. der schw. Ac. d. Wiss. 1875, 13 ff.