

Das erhaltene Produkt ist in absolutem Alkohol vollkommen löslich, enthält also keine erheblichen Mengen Salmiak<sup>1)</sup>.

250 g Quecksilber liefern im Durchschnitt 100 g Hydroxylaminsalz.

Dehnt man die Kostenberechnung nicht auf Schwefelwasserstoff, Leuchtgas, Arbeit und Gefässe aus, sieht andererseits aber auch von einer Wiedergewinnung des Quecksilbers und eines Theiles Alkohol<sup>2)</sup> ab, so stellt sich der Preis pro 100 g auf 7.5 Mark gegen 30.0 Mark im Handel.

Bewahrt man ein aus Alkohol umkrystallisirtes, ganz weisses Präparat in Flaschen mit gewöhnlichem Verschluss auf, so zeigen sich binnen einigen Wochen zunächst gelbe Stellen, allmählich wird die ganze Masse gelb, haucht beim Oeffnen des Gefässes Salzsäure aus und enthält nun reichlich Salmiak<sup>3)</sup>.

Solcher Zersetzung wird durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht vorgebeugt; sie lässt sich aber vollkommen vermeiden, wenn man die Gefässe mit Hydroxylaminsalz unter Glasglocken offen neben Aetzkalk aufbewahrt.

Selbst unreine Präparate neigen unter diesen Umständen nicht zur Zersetzung.

In den bereits theilweise veränderten Objecten wird die Zersetzung in kurzer Zeit sistirt.

Leipzig, Chem. Laborator. des Hrn. Professor J. Wislicenus.

## 212. W. La Coste und Fredrik Valeur: Ueber Chinolindisulfonsäuren und Derivate derselben.

(Aus dem technischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.)

(Eingegangen am 19. April.)

Auf Veranlassung meines leider schon dahingeschiedenen Freundes La Coste unternahm ich eine nähere Untersuchung über die von demselben dargestellten Chinolindisulfonsäuren und deren Derivate<sup>4)</sup>.

Ich theile vorläufig einige Resultate mit und behalte mir die ausführliche Mittheilung für später vor.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte XVIII, Ref. 148. (Divers und Kawakita, Chem. Soc. 1885, I, 69—77.)

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, Ref. 227.

<sup>3)</sup> Vergl. V. Meyer, diese Berichte XV, 2789.

<sup>4)</sup> D. R.-P. No. 29920 vom 20. April 1884.

Zur Darstellung der Chinolindisulfonsäuren werden Chinolinmonosulfonsäuren mit der zweifachen Menge rauchender Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren während 18 Stunden bei 250° C. erhitzt. Nach dem Erkalten giesst man den Röhreninhalt in Wasser und kocht, bis kein Geruch nach schwefliger Säure mehr auftritt, sättigt dann die Lösung mit Kalkmilch, filtrirt den Gyps ab und behandelt das Filtrat mit Baryumacetat. Lässt man dasselbe eine Zeit lang kochen, so fällt allmählig das eine Baryumsalz aus, das man heiss abfiltrirt und auswäscht. Beim Erkalten des Filtrats krystallisirt das zweite Baryumsalz aus.

Durch Zersetzung der Baryumsalze mit Schwefelsäure erhält man die freien Chinolindisulfonsäuren. Diejenige, deren Baryumsalz in heissem Wasser leicht löslich ist, entsteht immer in grösserer Menge und wurde von La Coste mit  $\alpha$ -, die andere mit  $\beta$ -Chinolindisulfonsäure bezeichnet.

$\alpha$ -Chinolindisulfonsäure,  $C_9H_5N(SO_2OH)_2 + 3H_2O$

krystallisirt in hellgelb gefärbten Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol dagegen unlöslich sind.

I. Wasserbestimmung.

0.3203 g verloren, bei 130° C. getrocknet, 0.0508 g.

II. Verbrennung.

0.2654 g getrocknete Substanz lieferten 0.0618 g Wasser und 0.3652 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_9H_5N(SO_2OH)_2 + 3H_2O$	Gefunden
$H_2O$	15.74	15.86 pCt.
	Ber. für $C_9H_5N(SO_2OH)_2$	Gefunden
H	2.42	2.58 pCt.
C	37.37	37.52 »

$\alpha$ -Chinolindisulfonsaures Baryum  $C_9H_5N \left\langle \begin{smallmatrix} SO_2O \\ SO_2O \end{smallmatrix} \right\rangle Ba + 3H_2O$   
bildet farblose, kurze feine Nadeln.

I. Wasserbestimmung.

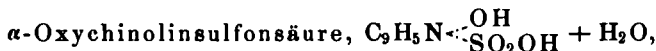
1.1004 g verloren, bei 170° C. getrocknet, 0.1240 g.

II. Baryumbestimmung.

- a) Im wasserhaltigen Salz. 0.4464 g lieferten 0.2168 g  $BaSO_4$ .  
b) Im wasserfreien Salz. 0.4124 g lieferten 0.2254 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet	Gefunden
	für $C_9H_5N \left\langle \begin{smallmatrix} SO_2O \\ SO_2O \end{smallmatrix} \right\rangle Ba + 3H_2O$	
H <sub>2</sub> O	11.30	11.33 pCt.
Ba	28.66	28.55 »

	Berechnet	Gefunden
	für $C_9H_5N \left\langle \begin{smallmatrix} SO_2O \\ SO_2O \end{smallmatrix} \right\rangle Ba$	
Ba	32.31	32.13 pCt.



wird erhalten durch Schmelzen von  $\alpha$ -chinolindisulfonsaurem Kalium mit Aetznatron bei 160° und Zersetzen des Productes mit Schwefelsäure. Die freie Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich und krystallisirt beim Erkalten in hellgelben Flocken aus.

Von dieser Säure habe ich mehrere Salze dargestellt.

#### I. Wasserbestimmung:

1.3678 g verloren, bei 100° C. getrocknet, 0.1038 g.

#### II. Verbrennung:

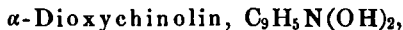
0.2794 g getrocknete Substanz erzeugten 0.0824 g Wasser und 0.4932 g Kohlensäure.

#### III. Schwefelbestimmung:

Aus 0.4194 g getrockneter Substanz wurden 0.4350 g Baryumsulfat erhalten.

	Berechnet	Gefunden
	für $C_9H_5N \left\langle \begin{smallmatrix} OH \\ SO_2OH \end{smallmatrix} \right\rangle + H_2O$	
H <sub>2</sub> O	7.44	7.58 pCt.

	Berechnet	Gefunden
	für $C_9H_5N \left\langle \begin{smallmatrix} OH \\ SO_2OH \end{smallmatrix} \right\rangle$	
H	3.11	3.27 pCt.
C	48.00	48.14 »
S	14.28	14.24 »



erhält man durch Schmelzen von  $\alpha$ -chinolindisulfonsaurem Kalium mit der fünffachen Menge Aetznatron bei 260° C. Die Base ist in Aether leicht, in Benzol weniger leicht löslich; sie krystallisirt aus letzterem in kurzen, weissen Nadeln, die sich an der Luft bald oxydiren und gelb färben. Mit Säuren bildet sie sehr beständige Salze. Durch Ersetzen eines oder der beiden Hydroxylwasserstoffe durch einwerthige Radicale habe ich verschiedene Aether dargestellt.

Bei der Verbrennung lieferten 0.233 g Substanz 0.0852 g Wasser und 0.5706 g Kohlensäure.

Ber. für $C_9H_5N(OH)_2$		Gefunden
H	4.35	4.06 pCt.
C	67.08	66.78 »

$\beta$ -Chinolindisulfonsäure,  $C_9H_5N(SO_2OH)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ , krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln.

Wasserbestimmung:

0.2885 g verloren, bei  $130^\circ C$ . getrocknet, 0.0250 g.

Berechnet		Gefunden
für $C_9H_5N(SO_2OH)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$		
$H_2O$	8.54	8.66 pCt.

$\beta$ -Chinolindisulfonsaures Baryum,  $C_9H_5N\left\langle \begin{array}{c} SO_2O \\ SO_2O \end{array} \right\rangle Ba + 2H_2O$ , bildet ein weisses, amorphes Pulver.

I. Wasserbestimmung:

1.0876 g Substanz verloren, bei  $170^\circ C$ . getrocknet, 0.0878 g.

II. Baryumbestimmung:

a) Im wasserhaltigen Salz: 0.3962 g Substanz lieferten 0.1988 g Baryumsulfat.

b) Im wasserfreien Salz: 0.3838 g Substanz lieferten 0.2102 g Baryumsulfat.

Berechnet		Gefunden
für $C_9H_5N\left\langle \begin{array}{c} SO_2O \\ SO_2O \end{array} \right\rangle Ba + 2H_2O$		
$H_2O$	7.82	8.08 pCt.
Ba	29.75	29.50 »

Berechnet		Gefunden
für $C_9H_5N\left\langle \begin{array}{c} SO_2O \\ SO_2O \end{array} \right\rangle Ba$		
Ba	32.31	32.20 pCt.

$\beta$ -Oxychinolinsulfonsäure,  $C_9H_5N\left\langle \begin{array}{c} OH \\ SO_2OH \end{array} \right\rangle + H_2O$ , lässt sich auf ähnliche Weise wie die  $\alpha$ -Verbindung darstellen und krystallisirt in Blättchen von schön gelber Farbe.

Zur Wasserbestimmung wurden angewandt 0.919 g Substanz; dieselben verloren, bei  $120^\circ C$ . getrocknet, 0.067 g.

Berechnet		Gefunden
für $C_9H_5N\left\langle \begin{array}{c} OH \\ SO_2OH \end{array} \right\rangle + H_2O$		
$H_2O$	7.44	7.29 pCt.

Die Methode der Gewinnung von  $\beta$ -Dioxychinolin weicht etwas von derjenigen der  $\alpha$ -Verbindung ab.