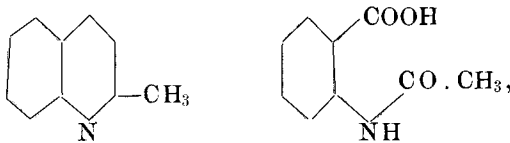


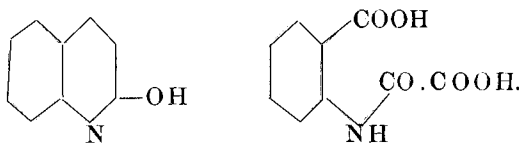
28. H. Zürcher: Zur Oxydation der Chinolin-*o*-sulfonsäure.

(Eingegangen am 13. Januar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dass bei der Oxydation von Chinolinderivaten nicht immer unter völliger Zerstörung des Benzolringes ausschliesslich Pyridincarbon-säuren entstehen, ist bekannt; man erhält aus Chinaldin Acetyl-*o*-amidobenzoësäure¹⁾:



aus den Ammoniumverbindungen des Chinolins ähnliche Derivate der Anthranilsäure²⁾ und endlich aus Carbestyryl und anderen Chinolin-derivaten Oxalyl-*o*-amidobenzoësäure³⁾:



Zufolge der hier mitgetheilten Beobachtung wird nun auch bei der Oxydation von Chinolin-*o*-sulfosäure mit Kaliumpermanganat ausser Chinolinsäure noch eine zweite Säure erhalten, welche der Benzolreihe zugehört, also durch Spaltung des Pyridinkerns entstanden sein muss.

Oxydirt man auch die reinste, aus synthetischem Chinolin gewonnene Sulfosäure nach der Vorschrift zur Darstellung von Chinolinsäure von O. Fischer und Renouf⁴⁾, so erhält man, nachdem aus dem concentrirten alkalischen Filtrate durch Schwefelsäure zuerst die sandigkörnige Chinolinsäure ausgefallen ist, namentlich bei weiterem Eindampfen der Mutterlauge eine Menge von strobgelben Krystallnadeln, welche in Wasser, besonders in heissem, leicht löslich sind, weniger in Alkohol und nicht in Aether. Aus 90 g Chinolin wurden etwa 5 g dieser Substanz erhalten.

¹⁾ Diese Berichte XV, 3077.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1284.

³⁾ Diese Berichte XV, 333; XVI, 734; XIX, 2767.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 755.

Dieselbe wurde durch Umkrystallisiren aus Salzsäure rein weiss, zeigte stark ausgesprochen sauren Charakter, war schwefelhaltig und ergab bei der Analyse die Formel $C_7H_7NSO_5$:

	Berechnet	Gefunden
C	38.7	38.54 pCt.
H	3.2	3.5 »
S	14.8	25.06 »

Beim Erhitzen verkohlt sie ohne zu schmelzen.

Aus ihrer neutralen Lösung fallen Silber- und Zinnlösungen weisse Niederschläge. Verbindungen mit Mineralsäuren sind nicht zu erhalten.

Durch die Analyse des gut krystallisirten Silbersalzes wurde die Verbindung als zweibasische Säure erkannt; sie enthält also jedenfalls $COOH$ und SO_2OH .

	Ber. für $C_7H_5NSO_5Ag_2$	Gefunden
Ag	50.1	49.53 pCt.
C	19.48	19.02 »
H	1.2	1.6 »

Anfangs glaubte ich, dass auch in dieser Säure ein Pyridinderivat, etwa von der Formel $C_5NH_3 \begin{matrix} COOH \\ < \\ CH_2 \end{matrix} \cdot SO_2OH$ vorläge; dieselbe wäre hiernach ein Zwischenproduct der Oxydation der Chinolinsulfosäure zu Chinolinsäure, und hätte bei weiterer Einwirkung von Chamäleon durch gänzliche Verbrennung der Seitenkette in letztere Säure übergehen müssen. Indessen konnte bei der Behandlung mit der hierfür berechneten Menge oder auch mit überschüssiger Kaliumpermanganatlösung keine Spur von Chinolinsäure nachgewiesen werden, vielmehr wurde ein Theil der Verbindung vollständig zersetzt, während ein anderer Theil unverändert zurückgewonnen ward. Aus der vom abgeschiedenen Braunstein abfiltrirten klaren Lösung krystallisirten nach dem Ansäuern und Eindampfen nur noch einige Nadeln der ursprünglichen Substanz heraus. Auch beim Schmelzen mit Kali wurde die Säure nur unter Verharzung, nicht aber unter Entwicklung von Pyridin angegriffen.

Das entscheidende Resultat zur Ermittlung der Constitution ergab die Destillation mit Kalk. Beim vorsichtigen Erhitzen des innigen Gemenges von 1 Theil der Substanz mit ca. 5—6 Theilen gelöschtem Kalk im Kohlensäurestrom sammelte sich, allerdings unter erheblicher Verkohlung und in ungenügender Ausbeute, in der gekühlten Vorlage ein dunkles Oel, welches mit Wasserdampf übergetrieben vollständig farblos wurde und sich nunmehr durch den Geruch und die charakteristischen Reactionen (Violettfrärbung mit Chlorkalklösung, Carbylaminreaction, Bildung eines Acetylderivates vom Schmelzpunkt 114°) als Anilin zu erkennen gab. Aus dem Rückstand der Destillation mit

Wasserdampf konnten durch Extrahiren mit Salzsäure, Entfärben mit Thierkohle und vorsichtiges Eindunsten im Schwefelwasserstoffstrome die charakteristischen feinen Nadeln von salzsaurem Orthoamidophenol isolirt werden.

Die Säure zerfällt also unter Abspaltung von Kohlensäure zum Theil in Anilin und *o*-Amidophenol und ist deshalb kein Pyridin-, sondern ein Benzolderivat. Sie erscheint hiernach als eine Amido-

sulfobenzoësäure oder Sulfanilcarbonsäure, C_6H_3 $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \\ \text{SO}_2\text{OH} \end{matrix}$

und zwar zufolge ihrer Bildung aus Chinolinsulfosäure als »benachbarte Amido-*m*-benzoësulfonsäure«:



Dieselbe ist endlich jedenfalls identisch mit der von Limpricht und v. Uslar¹⁾ beschriebenen Amidosulfobenzoësäure, welche durch Nitrirung und Amidirung aus *m*-Sulfobenzoësäure erhalten worden ist. Damit ist natürlich zugleich auch nachgewiesen, dass im letzteren Falle bei der Einwirkung von Salpetersäure die Nitrogruppe zwischen die beiden sauren Radicale der Sulfobenzoësäure eintritt.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

29. Max Polonowsky: Ueber das Verhalten einiger Dioxime gegen Phenylhydrazin.

(Eingegangen am 13. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie Feod. Just²⁾ gezeigt hat, reagirt Phenylhydrazin mit Aldoximen und Acetoximen zu gleichen Molekülen zwischen 100° und 150° unter Abspaltung von Hydroxylamin und Bildung der entsprechenden Hydrazinverbindungen der ursprünglichen Aldehyde resp. Ketone. Gelegentlich sei hierzu bemerkt, dass in den meisten Fällen schon ein einfaches Erwärmen der alkoholischen Lösung der Oxime mit Phenylhydrazin genügt, um die Reaction zu Stande zu bringen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 106, 29.

²⁾ Diese Berichte XX, 1205.