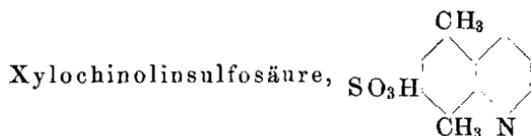


578. E. Nölting und J. Frühling: Zur Kenntniss der
Paraxylochinolinsulfosäuren.

(Eingegangen am 1. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In einer von dem einen von uns gemeinschaftlich mit O. Kohn¹⁾ veröffentlichten Arbeit über Xylidinsulfosäuren wurde angegeben, dass die durch Nitriren und nachheriges Reduciren aus der Paraxylo-sulfosäure erhaltene Amidosäure mittelst der Skrapu'schen Reaction in eine Xylochinolinsulfosäure übergeführt werden kann. Es wurde hieraus geschlossen, dass der betr. Säure $C_6H_2(CH_3)_2(SO_3H)(NH_2)$ die Constitution 1, 4, 2, 6 zukomme, da sie von der schon bekannten Säure 1, 4, 2, 5 verschieden ist, und die dritte mögliche Isomere, 1, 4, 2, 3, entweder kein Chinolinderivat, oder unter Abspaltung der Sulfogruppe Xylochinolin liefern müsse. Wir haben diese Säure, deren Bildung damals nur constatirt wurde, jetzt etwas näher untersucht und einige weitere Sulfoderivate des Xylochinolins dargestellt.



Je 25 g der aus Paraxylo-sulfosäure durch Nitriren und Reduciren erhaltenen Xylidinsulfosäure wurden mit 15 g Nitrobenzol, 40 g Glycerin und 60 g Schwefelsäure auf dem Sandbade während circa 3 Stunden erhitzt, mit der Vorsicht, den Kolben jedesmal vom Feuer wegzunehmen, wenn die Reaction zu heftig wurde. Nach dem Erkalten und Abtreiben des Nitrobenzols mit Wasserdampf scheidet sich die Chinolinsulfosäure als dunkel gefärbte Krystallmasse ab, und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure gereinigt. Sie erscheint in Form von kurzen weissen Prismen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser sowie in verdünnter Essigsäure sehr leicht löslich sind.

Das Moleculargewicht der Säure wurde durch Titriren mit Zehntel-Normalnatron bestimmt.

Ber. für $C_{11}H_{10}N(SO_3H)$	Gefunden
NaOH 16.87	16.9 pCt.

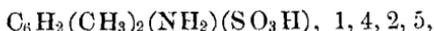
Das Baryumsalz bildet kleine, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln, die ein Molekül Krystallwasser enthalten, welches bei 150° entweicht.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 144.

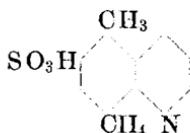
	Berechnet für $(C_{11}H_{10}NSO_3)_2Ba + H_2O$	Gefunden
H_2O	2.87	2.96 pCt.
Ba (im wasserfreien Salz)	22.49	21.86 »

Das Kaliumsalz ist sehr leicht löslich und enthält ein Molekül Wasser. (Gefunden 5.98, berechnet 6.05 pCt.)

Wir haben auch aus der Paraxylydinparasulfosäure



welche durch Sulfoniren von Paraxylydin erhalten wird, auf die gleiche Weise die Chinolinverbindung dargestellt, welcher die Formel



zukommen muss. Dieselbe ähneln ihrer Isomeren, ist aber schwerer löslich. Das Moleculargewicht wurde ebenfalls durch Titiren mit Zehntel-Normalnatron bestimmt.

Das Baryumsalz bildet ziemlich leicht lösliche perlmutterglänzende Blättchen; es enthält je nach Umständen 1 oder 2 Moleküle Krystallwasser. In zwei Proben fanden wir 5.97 und 5.01 pCt., in einer anderen 2.96; für $2H_2O$ berechnen sich 5.58, für $1H_2O$ 2.87; im getrockneten Salz 22.3 pCt. Ba.

Das Kaliumsalz bildet feine weisse Nadeln oder Blättchen, die wasserfrei sind.

	Gefunden	Berechnet
K	13.9	14.2 pCt.

Beide Xylochinolinsulfosäuren oder ihre Salze liefern, mit überschüssigem Chlorammonium gemischt, bei der trockenen Destillation Paraxylochinolin; dasselbe lässt sich aber einfacher aus Paraxylydin darstellen.

Das Paraxylochinolin wird von rauchender Schwefelsäure nur schwierig angegriffen, jedoch gelang die Sulfonirung durch 36 stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade mit dem Fünffachen der theoretischen Menge von Schwefelsäure von 25 pCt. SO_3 .

Aus dem Reactionsproduct wurde das Baryumsalz und aus diesem wieder die freie Säure dargestellt, die sich durch Titration und Analyse des Baryumsalzes als eine Monosulfosäure erwies.

	Gefunden	Berechnet
Ba	22.21	22.49 pCt.

Ein genauer Vergleich der freien Säure sowie der Salze mit den zwei vorher beschriebenen zeigte, dass sie mit der zweiten, der aus

Paraxylydinparasulfosäure identisch war. Auch hier wurden im Baryumsalz manchmal zwei, einmal 1 Molekül Krystallwasser gefunden, jedoch ist in Anbetracht des Verhaltens der freien Säure sowohl wie der Salze eine Verwechslung mit der aus Paraxylydinmeta-sulfosäure erhaltene Chinolinverbindung ausgeschlossen.

Mülhausen i./E. Chemie-Schule.

579. E. Nölting und B. Pick: Ueber Dinitroorthoxylenole.

(Eingegangen am 1. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wenn man das beim Nitriren von Orthoxylyl sowohl mit Salpetersäure allein, als auch mit Salpeterschwefelsäure erhaltene rohe Nitroxylyl mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak wäscht, so scheidet sich das goldgelbe Ammoniak Salz einer Substanz ab, die zuerst von Jacobsen¹⁾ beobachtet, aber nicht näher untersucht worden ist. Im Besitze einer gewissen Quantität dieses Körpers, die von zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Nitirungen des Orthoxylyls mit Salpeterschwefelsäure herstammte, haben wir denselben etwas näher untersucht.

Das Ammoniumsalz löst sich schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser. Durch Zersetzen desselben mit Säure erhält man einen Körper, der in Wasser sehr schwer, in kochendem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich ist, und gelbe bei 127° schmelzende Nadeln oder compacte Krystalle bildet. Die Substanz ist einheitlich; durch fractionirte Krystallisation des Salzes oder der freien Säure liess sich kein anderes Product in irgend erheblicher Menge nachweisen.

Die Analyse zeigte, dass ein Dinitroorthoxylenol vorlag.

Ber. für	$C_8H(CH_3)_2(NO_2)_2OH$	Gefunden
C	45.28	45.65 pCt.
H	3.77	4.00 »
N	13.20	13.08 »

Um zu sehen, welches der beiden Orthoxylenole diesem Dinitro-derivate zu Grunde läge, haben wir die beiden Ortho-Xylidine durch Diazotiren und Erwärmen der Diazoverbindungen mit Salpetersäure in die entsprechenden Dinitroxylenole übergeführt.

1 gr krystallisirtes Xylidin 1. 2. 4 wurde in 2.2 gr HNO_3 spec. Gewicht 1.33 und 10 gr Wasser heiss gelöst, die Lösung in einem

¹⁾ Diese Berichte XVII, 160.