

Ammoniak und Methylamin trennen lassen. Dieselben wurden in salzsaurer Lösung mit salpetrigsaurem Natron versetzt, dabei liefert die eine, wie schon früher beobachtet wurde eine Nitrosoverbindung, die sich durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure zersetzen lässt und in ein aus absolutem Alkohol krystallisirendes salzsaures Salz übergeht. Die andere Base lässt sich nach dem Entfernen der letzteren Spuren der Nitrosoverbindung, welches durch Extraction mit Aether geschehen kann, aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit unverändert abdestilliren; sie wurde in ein in Wasser schwer lösliches Golddoppelsalz übergeführt, welches bei 212° schmilzt.

Als ich zur Orientirung die erwähnten beiden Basen mit Salzsäure eindampfte und dann über Zinkstaub destillirte, resultirte ein stark nach Pyridin riechendes Destillat, welches neben einem Kohlenwasserstoff zwei neue Basen enthielt, die sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Goldsalze in Wasser trennen liessen. Das leichter lösliche Salz schmolz bei ca. 108° , das schwer lösliche hingegen war selbst bei 280° noch nicht zum Schmelzen zu bringen und gab bei der Goldbestimmung 46.96 pCt. Gold, während das salzsaure Pyridin-golddoppelsalz 46.89 pCt. Gold enthält.

Ich bin damit beschäftigt durch das Studium der Salze die Natur dieser Pyridinbase, welche sich übrigens aus einer Lösung von übermangansaurem Kali unverändert abdestilliren lässt, genau festzustellen und möchte mir hierdurch die Bearbeitung dieses Gebietes reserviren.

84. C. Immerheiser: Ueber β -Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure und β -Pyridinphenylenketonsulfosäure, als Oxydationsproducte der β -Naphtochinolinsulfosäure.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Würzburg. — No. 6.]

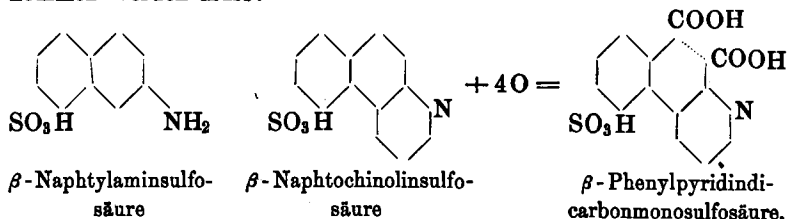
(Eingegangen am 13. Februar.)

Die β -Naphtochinolinsulfosäure wurde zuerst im Laboratorium des hiesigen technologischen Instituts¹⁾ mittelst der Skraup'schen Glycerinreaction aus der schwerlöslichen Modification der β -Naphtylaminsulfosäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik dargestellt. Nachdem von Skraup und Cobenzl²⁾ die phenanthrenartige Structur der Naphtochinoline erwiesen, war es von Interesse, die Oxydations-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 201; und C. Gentil, Inaug.-Dissertation, Würzburg 1886.

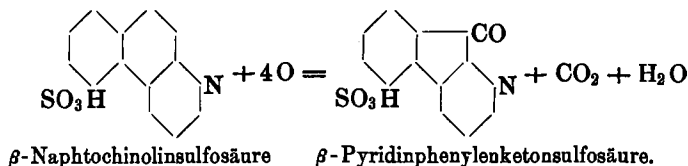
²⁾ Sitzungsberichte d. k. k. Akademie LXXXVII, II, 1089.

producte der β -Naphtochinolinsulfosäure zu erforschen, umso mehr, als dadurch wohl auch voraussichtlich ein Rückschluss gezogen werden konnte über die gegenseitige Stellung der NH_2 - und SO_3H -Gruppe in der β -Naphtylaminsulfosäure, welche als Ausgangsproduct zur Darstellung der β -Naphtochinolinsulfosäure gedient hatte. Es war anzunehmen, dass sich bei der Oxydation die β -Naphtochinolinsulfosäure ähnlich dem β -Naphtochinolin verhalte, d. h., dass sich durch blosse Sauerstoffaddition eine β -Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure bilden würde von der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NSO}_7$. In der That entsteht diese Säure, deren Bildung im Sinne nachstehenden Schemas angenommen werden muss:



Die Entstehung dieser Säure erfolgt demnach dadurch, dass sich 4 Atome Sauerstoff an die dem mittleren Benzolring angehörnden Kohlenstoffatome anlagern; sie ist in ihrer Bildung der Diphensäure vergleichbar. Die neue Säure ist als β -Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure aufzufassen.

Neben der β -Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure entsteht bei der Oxydation der β -Naphtochinolinsulfosäure, sofern die richtigen Bedingungen eingehalten werden, noch eine zweite Säure, welche von der soeben besprochenen durchaus verschieden ist, von der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{NSO}_4$, deren Bildung durch folgendes Schema verdeutlicht wird:



Die Entstehung dieser Säure kann nicht überraschen, wenn man den leichten Uebergang der Diphensäure in Phenanthrenchinon und Diphenylenketon berücksichtigt¹⁾, sowie die in jüngster Zeit beschriebene α -Phenylpyridinphenylenketoncarbonsäure, welche durch Oxydation der α -Phenyl- α -naphtochinoninsäure²⁾ erhalten worden ist. Die neue Säure muss als β -Pyridinphenylenketonsulfosäure aufgefasst werden.

1) Fittig und Ostermayer, Ann. Chem. Pharm. 166, 367.

2) Döbner und Kuntze, Ann. Chem. Pharm. 249, 118.

Darstellung der β -Naphtochinolinsulfosäure.

Die β -Naphtochinolinsulfosäure wurde, wie bereits erwähnt, vermittelt der Skraup'schen Chinolinreaction aus β -Naphthylaminsulfosäure, der berechneten Menge concentrirter Schwefelsäure, Glycerin und Nitrobenzol dargestellt, wie es von Gentil angegeben wird,¹⁾.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik stellte mir durch Vermittelung des Hrn. Prof. Medicus eine reichliche Menge ihrer schwerlöslichen β -Naphthylaminsulfosäure zur Verfügung, für welche Liebenswürdigkeit an dieser Stelle der geziemende Dank ausgesprochen werden soll.

Da die β -Naphthylaminsulfosäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik ein Gemenge dreier Säuren²⁾ darstellt, nach den neuesten Mittheilungen³⁾ sogar aus einem Gemisch von den vier bis jetzt bekannten β -Naphthylaminsulfosäuren besteht, so war es nothwendig, um zu einer einheitlichen Säure zu gelangen, diese zu trennen, wozu einerseits die ungleiche Löslichkeit der Natriumsalze in 96 procentigem Alkohol, andererseits die der Baryumsalze in Wasser zweckmässig benutzt werden kann.

Schliesslich gelangte ich so zu einer Säure, welche in kleinen, in Wasser ausserordentlich schwer löslichen Nadeln krystallisirt, deren Natriumsalz in starkem Alkohol fast unlöslich ist und deren Baryumsalz in besonders schönen, grossen, spröden Säulen krystallisirt. Die Lösung der Säure sowohl, wie die der Salze fluoresciren noch in sehr starker Verdünnung blau. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass hier die sogenannte β -Naphthylamin- α -sulfosäure vorlag, welche von Forsling⁴⁾ in ihren Eigenschaften ebenso befunden worden ist.

Zur weiteren Charakterisirung der Säure wurde noch das in prachtvollen Säulen krystallisirte Baryumsalz untersucht.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_6NH_2 \cdot SO_3)_2Ba + 4H_2O$
H ₂ O	10.86	11.02 pCt.
Ba	21.01	20.98 „

Auch diese Daten stimmen ebenfalls genau mit denen Forsling's überein, welche er bei der Untersuchung der β -Naphthylamin- α -sulfosäure gefunden hat.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 201, und Inaug.-Dissertation, Würzburg 1886.

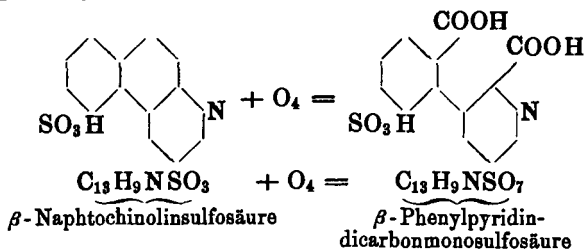
²⁾ Diese Berichte XVIII, Ref. 9. — D. R.-P. 29014 vom 2. März 1884.

³⁾ Chemiker-Zeitung 1888, p. 1589.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 2099.

β -Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure.

Die Oxydation der β -Naphtochinolinsulfosäure erfolgte vermittelt Kaliumpermanganat; die Menge desselben ist nach den Gleichungen:



und



berechnet worden.

Es wurden 5 g Säure mit Kalilauge neutralisirt und in ungefähr 500 g Wasser gelöst. Die etwas mehr als berechnete Menge KMnO_4 (8.5 g) wurde in etwa $\frac{1}{2}$ procentiger Lösung vermittelt eines grossen Scheidetrichters langsam zur wässrigen Lösung des β -naphtochinolinsulfosauren Kaliums unter beständigem Umrühren zutropfeln lassen. Die Entfärbung der Chamäleonlösung geht, wenn einmal eingeleitet, rasch vor sich. Etwas überschüssige Kaliumpermanganatlösung wird durch Alkohol entfärbt. Nachdem die letzten Antheile der Chamäleonlösung entfärbt sind, wird die Lösung des Oxydationsproductes der Hauptmenge nach durch Decantation vom Manganniederschlag getrennt, durch öfteres Auskochen des letzteren mit Wasser und schliessliches Pressen vollkommen getrennt. Die alkalische Lösung des Oxydationsproductes wird bis nahe zur Neutralität mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die nun stark eingeengte Lösung, welche neben Kaliumsulfat das Kaliumsalz der neuen Säure enthält, wird mit etwas mehr als dem gleichen Volum Alkohol versetzt, wodurch Kaliumsulfat fast quantitativ ausgeschieden wird, während das organische Kalisalz in Lösung bleibt. Die durch Filtration von Kaliumsulfat, durch Destillation von Alkohol getrennte, wässrige Lösung wird vorsichtig bis zum geringen Ueberschuss mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Das gebildete Kaliumsulfat wird wiederum durch Alkohol, der Alkohol durch Destillation entfernt. Beim starken Concentriren der wässrigen Lösung scheiden sich jetzt gelb bis braun gefärbte krystallinische Krusten aus — die neue Säure. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser wird dieselbe rein erhalten.

Die Säure ist eine β -Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure. Sie ist in reinem Zustande absolut farblos. In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer, in heissem leicht löslich. Trotzdem sie in kaltem Wasser verhältnissmässig schwer löslich ist, so bleibt sie doch, wenn

einmal gelöst, lange in Lösung, ein Umstand, welcher die Reinigung etwas erschwert. In absolutem Alkohol ist die Säure so gut wie unlöslich, in verdünntem Alkohol ist die Löslichkeit eine grössere. Aether, Benzol, sowie die üblicheren Lösungsmittel, lösen äusserst schwierig. Die Säure krystallisirt aus Wasser gewöhnlich in durchsichtigen, farblosen, harten Krystallen, welche mitunter undurchsichtig weiss sein können. Einen Schmelzpunkt hat die Säure nicht. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt dieselbe unter gleichzeitigem starken Aufblähen und Verkohlen, wobei sie einen stark aromatischen, nicht gerade unangenehmen Geruch entwickelt. Sie schmeckt unangenehm kratzend, sauer.

Um ihre Reactionen mit Metallsalzen festzustellen, wurde 1 g der Säure mit Ammoniak neutralisirt und mit Wasser auf 50ccm gebracht. Die Lösung reagirt mit:

Silbernitrat: sofort schwerer, käsiger, weisser Niederschlag.

Chlorbaryum: nicht.

Chlorcalcium: nicht.

Eisenvitriol: beim vorsichtigen Zusatz tief rothe Färbung, welche beim weiteren Zusatz in gelbbraun übergeht.

Eisenchlorid: erst nach langem Stehen zarte Nadeln von schmutzig gelber Farbe.

Nickelsulfat: nicht.

Kobaltnitrat: nicht.

Bleizucker: erst nach langem Stehen federartig verzweigte weisse Nadeln.

Blelüssig: sofort dichter weisser Niederschlag

Kupferacetat: nicht.

Quecksilberoxydulnitrat: nach Zusatz eines geringen Ueberschusses schwerer, weisser Niederschlag.

Quecksilberchlorid: nicht.

Da die Säure aussergewöhnlich schwierig verbrennt, so ist es zweckmässig, bei der Analyse die Substanz mit gepulvertem Bleichromat zu bedecken.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{13}H_9NSO_7$	Gefundenes Mittel
C	48.30	48.45 pCt.
H	2.79	3.42 »
N	4.33	4.40 »
S	9.90	10.06 »

Krystallwasser hat die Säure nicht.

Salze der β -Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure.

Kaliumsalz, $C_{13}H_8KNSO_7$. Die mit verdünntem Aetzkali neutralisirte Säurelösung dunstet über Schwefelsäure zu einer glasigen,

harten, rissigen Masse ein, welche nach dem Ueberschichten mit absolutem Alkohol kaum krystallinisches Gefüge annimmt. Das Salz ist in Alkohol absolut unlöslich und wird durch denselben in concentrirt wässriger Lösung in schweren öligen Tropfen ausgeschieden. Das Salz zerfließt an der Luft.

Ein bei 150° getrocknetes Salz ergab:

Ber. für $C_{13}H_6K_3NSO_7$	Gefunden
K 26.77	27.00 pCt.

Baryumsalz. Die heisse wässrige Lösung der Säure wird mit überschüssigem Baryumcarbonat zusammengebracht und filtrirt. Die Lösung hinterlässt beim starken Einengen harte, glasige Krystalle, welche sich in Wasser leicht lösen. Seiner Zusammensetzung nach ist das Salz weder ein neutrales noch saures, sondern ein übersaures der Zusammensetzung: $2[(C_{13}H_6NSO_7)_2Ba_3] + C_{13}H_9NSO_7$. Auf diese Formel stimmt gut der Baryumgehalt; untersucht wurde ein bei 150° getrocknetes Salz:

	Berechnet	Gefundenes Mittel
Ba	33.89	33.92 pCt.

Silbersalz, $C_{13}H_6Ag_3NSO_7$. Wird die wässrige Lösung des Ammonsalzes der Säure mit Silbernitratlösung versetzt, so scheidet sich das Silbersalz als weisser, käsiger Niederschlag aus. Derselbe ist in Wasser schwer, in Ammoniak leicht löslich. Das Salz ist lichtbeständig. Die Analysen des bei 100° getrockneten Salzes gaben Zahlen, welche das neutrale Salz verlangt.

	Berechnet	Gefundenes Mittel
Ag	50.31	50.20 pCt.

Bleisalz. Die wässrige Lösung des Ammonsalzes der Säure mit Bleizuckerlösung zusammengebracht giebt erst nach sehr langem Stehen einen Niederschlag; Bleiessiglösung schlägt dagegen sofort ein weisses, schweres Salz nieder. Dasselbe ist in Wasser merklich löslich, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure. Obwohl die Bleibestimmungen nicht scharf stimmen, so scheint doch ein basisches Salz von der Zusammensetzung vorzuliegen: $(C_{13}H_6NSO_7)_2Pb_3 + Pb(OH)_2$. Die Bleibestimmungen wurden in bei 110° getrockneter Substanz ausgeführt.

	Berechnet	Gefundenes Mittel
Pb	55.05	54.65 pCt.

β -Pyridinphenylenketonsulfosäure.

Wie weiter oben schon gezeigt, entsteht neben der soeben beschriebenen β -Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure noch eine weitere Säure, wenn die Oxydation der β -Naphtochinolsulfosäure in stark alkalischer Lösung ausgeführt wird. Nachstehende Verhältnisse können zur Darstellung der zweiten Säure empfohlen werden; sie resultirt dabei in etwa 80procentiger Ausbeute, während sich β -Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure nur in untergeordneter Menge bildet.

5 g β -naphtochinolsulfosaures Kalium werden in wenig Wasser gelöst und mit etwa 250 ccm starker, etwa 20procentiger Kalilauge zusammengebracht. Die etwas mehr als berechnete Menge Kaliumpermanganat wird vermitteltst eines grossen Scheidetrichters in ungefähr halbprocentiger Lösung zufließen lassen. Die Entfärbung tritt momentan beim Einfließen der Chamäleonlösung ein. Nachdem die Oxydationsflüssigkeit zugegeben ist, wird die durch Manganatgehalt intensiv grün gefärbte Lösung behufs vollkommener Entfärbung aufs Wasserbad gesetzt. Ist diese eingetreten, so wird mit verdünnter Schwefelsäure bis fast zur Neutralität versetzt, vom Manganniederschlag abfiltrirt und weiter gerade so behandelt, wie es oben bei der Darstellung von β -Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure besprochen ist. — Das gelb gefärbte Filtrat wird eingeengt, bis sich Krystalle von Kaliumsulfat auszuschcheiden beginnen, hierauf in der Wärme mit etwas mehr als dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Kaliumsulfat scheidet sich hierbei aus, während das Kaliumsalz der neuen Säure in Lösung bleibt. Die durch Destillation von Alkohol befreite Lösung scheidet beim weiteren Einengen das in Wasser relativ schwer lösliche Kaliumsalz in gelb gefärbten Nadeln aus. Die letzteren, mit verdünnter Schwefelsäure in wässriger Lösung zersetzt, scheiden die neue Säure in feinen gelben Blättchen aus, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten werden.

Die Säure ist β -Pyridinphenylenketonsulfosäure. Sie ist von schön gelber Farbe und krystallisirt aus Wasser in flachen Blättchen. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Alkohol, Aether lösen äusserst schwierig. Einen Schmelzpunkt hat die Säure nicht. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt sie zusammen unter gleichzeitigem Verkohlen und starkem Aufblähen, wobei sie denselben aromatischen Geruch verbreitet, der beim Verbrennen der β -Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure beobachtet wird.

Um die Reactionen mit Metallsalzen festzustellen, wurde 1 g der Säure in das Ammonsalz übergeführt und auf 50 ccm gebracht; diese Lösung reagirt wie folgt:

Chlorbaryum: beim Schütteln sofort schwach gelb gefärbter, krystallinischer Niederschlag.

Chlorcalcium: nach längerem Stehen federartig fein verzweigte Nadeln.

Eisenvitriol: nicht.

Eisenchlorid: nicht.

Nickelsulfat: sofort grüner, krystallinischer Niederschlag.

Cobaltnitrat: färbt braun.

Silbernitrat: sofort schwach gelb gefärbter Niederschlag.

Bleizucker: sogleich gelber, krystallinischer Niederschlag.

Kupfersulfat: beim Schütteln schwerer, krystallinischer, grüner Niederschlag.

Quecksilberoxydulnitrat: schwerer, gelb gefärbter Niederschlag.

Quecksilberchlorid: bei kräftigem Schütteln gelblicher Niederschlag.

Natriumcarbonat: sofort gelber Niederschlag.

Bei Verbrennung der Säure ist es zweckdienlich, die Substanz mit gepulvertem Bleichromat zu überschichten.

	Ber. für $C_{13}H_7NSO_4$	Gefundenes Mittel
C	55.17	55.39 pCt.
H	2.68	3.20 >
N	5.36	5.50 >
S	12.26	12.19 >

Die lufttrockene Substanz enthält ein Molekül Krystallwasser.

	Berechnet	Gefundenes Mittel
1 H_2O	6.42	6.49 pCt.

Salze der β -Pyridinphenylenketonsulfosäure.

Die Salze dieser Säure zeichnen sich fast alle durch grosse Krystallisationsfähigkeit und relative Schwerlöslichkeit aus; sie krystallisieren mit Krystallwasser, welches in den meisten Fällen hartnäckig zurückgehalten wird.

Kaliumsalz, $C_{12}H_6KNSO_4 + 1H_2O$. Die concentrirte heisse Lösung der Säure mit Kaliumcarbonatlösung versetzt, scheidet beim Erkalten das Kaliumsalz in langen, gelben Nadeln aus. Bei langsamer Krystallisation wird dasselbe in besonders schönen, gelb gefärbten, durchsichtigen, monoklinen Säulen gewonnen. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich; es enthält Krystallwasser.

Zur Analyse wurde eine bei 200° getrocknete Substanz verwendet.

	Ber. für $C_{12}H_6KNSO_4 + 1H_2O$	Gefundenes Mittel
H_2O	5.68	5.87 pCt.
K	12.30	12.46 >

Baryumsalz, $[\text{C}_{12}\text{H}_6\text{NSO}_4]_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$. Die wässrige Lösung der Säure wird mit Baryumcarbonat zusammengebracht, die kochend heisse Lösung von überschüssigem kohlensaurem Baryum abfiltrirt. Im Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Baryumsalz in gelben, zarten Nadeln ab, welche sich büschelförmig aneinander lagern. Das Salz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich; es enthält Krystallwasser, welches erst bei über 200° vollständig weggeht.

Ber. für $[\text{C}_{12}\text{H}_6\text{NSO}_4]_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$		Gefundenes Mittel
H_2O	5.20	5.29 pCt.
Ba	19.78	19.75 »

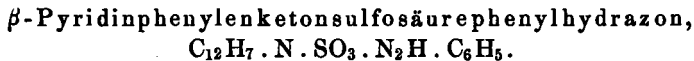
Silbersalz, $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{AgNSO}_4 + 1\text{H}_2\text{O}$. Die heisse, wässrige Lösung der Säure wird mit Silbernitratlösung versetzt, wobei das Silbersalz als verfilzter Niederschlag resultirt, welchen man unter dem Mikroskop als ganz dünne, lange Krystallhaare erkennt. Das Salz ist gelb gefärbt, in Wasser schwer löslich; es ist lichtbeständig.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{AgNSO}_4 + 1\text{H}_2\text{O}$		Gefunden
H_2O	4.66	4.73 pCt.
Ag	27.98	28.26 »

Bleisalz, $[\text{C}_{12}\text{H}_6\text{NSO}_4]_2\text{Pb} + 3\text{H}_2\text{O}$. Setzt man zur wässrigen Lösung der Säure Bleizuckerlösung, so scheidet sich das Bleisalz als gelber, krystallinischer Niederschlag ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird dasselbe in schönen, glänzenden, gelben Nadeln erhalten.

Ber. für $[\text{C}_{12}\text{H}_6\text{NSO}_4]_2\text{Pb} + 3\text{H}_2\text{O}$		Gefundenes Mittel
H_2O	6.92	6.91 pCt.
Pb	26.41	26.32 »

Die β -Pyridinphenylenketonsulfosäure vermag als Ketonsäure Verbindungen mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin einzugehen.



Die heisse, wässrige Lösung der Säure, mit überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin zusammengebracht, scheidet sofort tief orange gefärbte Flocken ab, welche aus mikroskopisch kleinen, zarten Nadeln bestehen. Der Niederschlag ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich; am besten wird er von kochender Essigsäure — Eisessig löst weniger — aufgenommen, aus welcher Lösung derselbe aus intensiv roth gefärbten,

kleinen, zarten Nadeln auskrystallisirt. Die Hydrazinverbindung hat ihren sauren Charakter vollkommen bewahrt; sie vermag mit Metallsalzen meist schwer lösliche Salze zu bilden, welche noch nicht näher untersucht sind. Einen Schmelzpunkt hat die Verbindung nicht. Bei ungefähr 295° zersetzt sie sich unter Schwärzung, Sinterung und Aufblähung, nachdem zuvor die tiefrothe Farbe allmählich in gelb übergegangen ist und Dämpfe sublimirt sind, welche sich im oberen Theil der Capillare mit gelber Farbe condensirt haben.

Eine bei 100° getrocknete Substanz wurde zur Analyse verwendet.

Ber. für $C_{18}H_{12}N_3SO_3$	Gefunden
N 11.97	12.11 pCt.

β -Pyridin phenylenketonsulfosäureoxim, $C_{12}H_7SO_3 \cdot NOH$.

Wird die wässrige Lösung des Kalisalzes der Säure mit der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins zusammengebracht, längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, so verschwindet die gelbe Farbe der Lösung beinahe vollkommen. Beim Erkalten fällt das Oxim in schwach gelb gefärbten Krystallflocken aus. Dieselben sind in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich; sie können daraus leicht umkrystallisirt werden. Das Oxim vermag als Säure mit Metallsalzen schwer lösliche Salze zu bilden, welche ebenfalls noch nicht näher untersucht sind.

Die im Wassertröckenkasten getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

Ber. für $C_{12}H_8N_2SO_3$	Gefunden
N 10.14	10.14 pCt.

Einen glatten Schmelzpunkt hat die Verbindung nicht. Bei 290° zersetzt sich dieselbe unter vollständiger Verkohlung und Aufblähung, nachdem zuvor schon ihre schwach gelbe Farbe allmählich in braun übergegangen ist.

Die Untersuchung der vorstehend beschriebenen Säuren nebst ihren Derivaten ist noch nicht abgeschlossen und wird fortgesetzt werden.