

579. B. Richard: Konstitution der sogenannten β -Chinaldinsulfonsäure.

[Aus dem chem. Laboratorium der königl. techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 28. November.)

Bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Chinaldin entstehen nach v. Miller und Döbner¹⁾ 3 isomere Monosulfonsäuren.

Während die Constitution zweier dieser Säuren als Ortho- resp. Paraverbindungen festgestellt werden konnte, gelang es nicht, in derselben Weise den Platz der Sulfogruppe in der dritten Sulfonsäure festzustellen. Es wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass auch diese Sulfogruppe in dem Benzolrest des Chinaldins, und ferner, dass sie sich dort wahrscheinlich in der Metastellung befinde; diese Annahme ist indess noch nicht durch den Versuch bestätigt worden und die Säure hiess bisher β -Säure.

Die Lösung der Frage hat sich nun in folgender Weise ergeben:

Es gelang mir die Ueberführung der Sulfonsäure in das entsprechende Nitril, welches identisch gefunden wurde mit dem von Rist aus Metamidochinaldin erhaltenen Metacyanchinaldin. Ausserdem ergab die Verseifung der von mir gewonnenen Cyanverbindung eine mit der ebenfalls von Rist aus dessen Cyanchinaldin erhaltenen, identische Monocarbonsäure (auch identisch mit der v. Miller und Döbner aus Meta-Amidobenzoësäure durch Condensation mit Salzsäure und Paraldehyd erhaltenen Säure).

Darstellung der β -Chinaldinsulfosäure.

Dieselbe geschah nach v. Miller und Döbner²⁾, dabei gelang es mir jedoch nicht direkt beim (annähernden) Neutralisiren mit Soda eine Ausscheidung von Sulfonsäure zu erhalten, sondern es krystallisirte zunächst in grossen Mengen nur Natriumsulfat aus. Ich übersättigte daher sogleich mit Soda, um die Sulfonsäuren als Natriumsalze sicher in Lösung zu behalten. Nun concentrirte ich und filtrirte immer von dem sich ausscheidenden Glaubersalz ab, bis schliesslich die grösste Menge des letzteren entfernt war. Erst jetzt übersättigte ich wieder mit Schwefelsäure, wobei sich ein feiner, violettbraungefärbter Niederschlag ausschied. Dieser wurde aus heissem Wasser mit Thierkohle umkrystallisirt. — Da unter den angewandten Verhältnissen hauptsächlich β -Sulfosäure gebildet wird, welche von den dreien die schwerst lösliche ist, und ich nur die zuerst ausfallende Säure verwendete, so konnte ich sicher sein, dass dieselbe durch keine der beiden andern Sulfonsäuren verunreinigt war.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1703.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1703.

Ueberführung der β -Chinaldinsulfonsäure
in Cyanchinaldin.

Dieselbe geschah durch trockne Destillation des Natriumsalzes mit einem grossen Ueberschuss von Cyankalium. Die Destillation mit Ferrocyanalium, welche zunächst versucht wurde, ergab schlechtere Ausbeuten und dabei sehr viel Chinaldin, so dass schon in der Trennung des Nitrils vom Chinaldin eine fast unüberwindliche Schwierigkeit lag. Auch bei der Destillation mit Cyankalium entstand Chinaldin, allein im Vergleich zum entstehenden Cyanchinaldin in bedeutend geringerer Menge. Bei der Destillation mit Cyankalium erstarrten in der Vorlage die übergehenden rothen Tropfen. Das Destillat wurde mit Wasserdampf behandelt, wobei zuerst alles Chinaldin, aber auch ein grosser Theil des Cyanchinaldins überging. Der Rückstand bestand aus Harz und Cyanchinaldin (frei von Chinaldin), das sich in Lösung befand und durch Filtriren auf einem nassen Filter vom Harz getrennt wurde. Im Filtrat schieden sich beim Erkalten prachtvolle, seidenglänzende, lange, verzweigte, nadelförmige Krystalle aus. Ihr Schmelzpunkt, Wassergehalt und alle ihre sonstigen Eigenschaften stimmten vollständig überein mit dem von Rist erhaltenen Cyanchinaldin.

Analyse:

0.3515 g der wasserhaltigen Substanz ergaben beim Trocknen über Schwefelsäure zum constanten Gewicht einen Gewichtsverlust von 0.0595 g Wasser entsprechend 2 Molekülen Krystallwasser, berechnet auf die Formel $C_{11}H_8N_2$.

Stickstoffbestimmung:

0.0995 g über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknete Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 15.55 ccm Stickstoff bei 707 mm Barometerstand und 18° Temperatur.

	Ber. für $C_{11}H_8N_2$	Gefunden
N	16.66	16.87 pCt.

V e r s e i f u n g.

Die mir noch zur Verfügung stehenden 0.2 g reines Nitril gab ich zu der durch Chinaldin verunreinigten Menge, setzte Salzsäure zu und dampfte zur Trockne ein. Der Rückstand wurde mit concentrirter Salzsäure aufgenommen und dann diese Lösung im geschlossenen Rohre ca. 4 Stunden auf 150° erhitzt. Hierauf wurde der Röhreninhalt wieder zur Trockne verdampft, wobei als Rückstand Chlorammonium, salzsaures Chinaldin und das Chlorhydrat der Metachinaldincarbonensäure bleiben musste. Derselbe wurde mit Ammoniak übersättigt und durch Destillation mit Wasserdampf das Chinaldin entfernt. Die im Rückstand befindliche Lösung, welche das Ammoniumsalz der Metachinaldincarbonensäure enthalten musste, wurde von den Unreinigkeiten durch Filtriren getrennt und zur Trockne

eingedampft. Die dabei durch Dissociation entstandene Metachinaldincarbonsäure liess sich von dem beigemengten Chlorammonium durch Auswaschen mit kaltem Wasser vollständig trennen. Ich krystallisirte dieselbe dann aus Alkohol um, wobei sie sich in zarten, wollartigen Nadelchen ausschied. Sie hatte alle Eigenschaften mit der von Rist sowohl aus Metatoluchinaldin und Metacyanichinaldin und der v. Miller und Döbner aus Metaamidobenzoësäure erhaltenen Metachinaldincarbonsäure gemein. Die Analyse ergab folgende Resultate:

- I. 0.1277 g lufttrockner Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.33 g Kohlensäure und 0.0586 g Wasser.
 II. 0.1133 g Substanz gaben 7.8 ccm Stickstoff bei 18° Temperatur und 718 mm Barometerstand.

	Ber. für $C_{11}H_9NO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	70.59	70.48	— pCt.
H	4.81	5.09	— »
N	7.48	—	7.65 »

Die Verseifung des Nitrils zur Säure war mit guter Ausbeute vor sich gegangen.

Die eben beschriebenen Versuche erlauben, die von Döbner und v. Miller einstweilen als β Sulfosäure bezeichnete Chinaldinsulfosäure als Metachinaldinsulfosäure anzusprechen.

Zugleich ist damit erwiesen, dass das Kalischmelzproduct dieser Säure, bis jetzt β -Oxychinaldin genannt, sofern durch die Kalischmelze keine Ortsveränderung eingetreten ist, als Metaoxychinaldin betrachtet werden muss.

580. Roland Scholl: Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf aromatische Ketoxime und auf Glyoxime.

(Eingegangen am 22. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

A. Umwandlung von aromatischen Ketoximen in Dinitromethanderivate.

Vor zwei Jahren¹⁾ habe ich gezeigt, dass sich beim Behandeln von aliphatischen Ketoximen in ätherischer Lösung mit Stickstofftetroxyd die von V Meyer entdeckten Pseudonitrole bilden. Es stand zu erwarten, dass die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Ketoxime der aromatischen Reihe in gleichem Sinne verlaufen werde.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 506