

Auch aus dem *p*-Xylol, welches nach früheren Versuchen mit Diphenylharnstoffchlorid nur schwierig zu reagiren scheint, lässt sich durch Einwirkung von Methylphenylharnstoffchlorid ein Methylphenylxyloylamid vom Schmp. 74° darstellen; es wurde aus Aether in rosafarbenen Blättchen gewonnen.

0.3820 g ergaben 1.1212 g Kohlendioxyd und 0.2466 g Wasser.

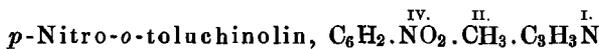
	Berechnet	Gefunden
C	80.33	80.05 pCt.
H	7.11	7.17 »

Bei der Verseifung ergab sich die Xylylsäure 1:2:5 (COOH in 1) vom Schmp. 132°.

**336. Eug. Lellmann und H. Ziemssen:**  
**Ueber einige Derivate des *o*- und *p*-Toluchinolins.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 22. Juni.)

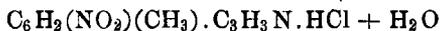


Dieses Chinolinderivat wurde aus Nitro-*o*-toluidin,  $C_6H_3 \cdot \overset{v}{NO_2}$ ,  $\overset{ii}{NH_2} \cdot \overset{i}{CH_3}$ , mittelst der Skraup'schen Reaction dargestellt, indem man ein Gemisch von 10 g dieser Verbindung mit 6 g Nitrobenzol, 30 g Glycerin und 25 g englischer Schwefelsäure bis zum Aufhören der Anfangs energischen Reaction gelinde und dann im Luftbade einige Stunden auf 150—155° erhitze. Das erkaltete Reaktionsgemisch versetzten wir hierauf mit Wasser, destillirten das unverbrauchte Nitrobenzol im Dampfströme ab und übersättigten den Rückstand mit Soda. Die hierauf fortgesetzte Destillation lieferte nun einen voluminösen Körper in so reichlicher Menge, dass häufig das Kühlrohr verstopft wurde. Die neue Verbindung löste sich sehr wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und schied sich beim Verdunsten dieser Lösung in schönen, zarten Krystallwarzen vom Schmelzpunkt 129° aus.

0.2625 g lieferten 0.6155 g Kohlendioxyd und 0.1095 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	63.83	63.96 pCt.
H	4.25	4.60 »

Das salzsaure Salz krystallisirt aus der concentrirten Lösung in weissen Drusen von der Zusammensetzung:



aus.

0.3265 g lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0.0240 g Wasser.  
0.2850 g lufttrockenen Salzes ergaben 0.1669 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	7.42	7.35 pCt.
Cl	14.64	14.45 »

Das Platindoppelsalz der Base erhält man in schönen rhombischen Krystallen, wenn man eine heisse Lösung der Base in Salzsäure mit Platinchlorid versetzt und möglichst langsam im Wasserbade erkalten lässt.

0.3180 g Platinsalz ergaben 0.0800 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
für $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$		
Pt	25.83	25.12 pCt.

*o*-Toluchinolinsulfonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{SO}_3\text{H})(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{N}$ .

Bekanntlich hängt der Verlauf des Sulfonirungsprocesses beim Chinolin sehr wesentlich von der Stärke der Schwefelsäure und der Temperatur ab. Andauerndes, hohes Erhitzen mit englischer Schwefelsäure führt zur *p*-Chinolinsulfosäure, während rauchende Säure bei niedriger Temperatur die *o*- und *ana*-Isomere entstehen lässt.

Beim *o*-Toluchinolin liegen die Verhältnisse nun ähnlich, insofern als sich der Einfluss der Temperatur in deutlicher Weise zeigt, denn Herzfeld<sup>1)</sup> erhielt aus dieser Base beim Erhitzen mit rauchender Säure auf 135—140° eine wasserfrei krystallisirende Isomere, während wir bei einer Temperatur von 210—220° die Bildung einer Sulfonsäure, welche sich durch einen Krystallwassergehalt von der Herzfeld'schen Säure unterscheidet, beobachteten.

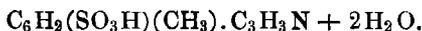
Die Sulfonirung des *o*-Toluchinolins mit englischer Schwefelsäure verläuft viel schwerer als die des Chinolins, so dass wir uns einer rauchenden Säure bedienten, welche in 3 Gewichtstheilen 1 Theil Anhydrid enthielt, und auch bei der Verwendung dieses Gemisches (70 g auf 25 g Toluchinolin) konnte selbst nach ungefähr 30stündigem Erhitzen im Luftbade ein kleiner Theil der angewandten Base wiedergewonnen werden.

Das Reaktionsgemisch übersättigten wir mit Barythydrat, filtrirten vom Baryumsulfat ab und destillirten das unangegriffene Toluchinolin im Dampfstrom ab; im Rückstande wurde der überschüssige Baryt durch Kohlendioxyd gefällt und das im Filtrat enthaltene Barytsalz

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 903, 1050.

der Sulfonsäure durch Zusatz von Schwefelsäure unter möglichster Vermeidung eines Ueberschusses derselben zerlegt. Die vom Baryumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit schied nach dem Eindampfen die Tolu-chinolinsulfonsäure in feinen, gelblichen, concentrisch gruppirten Nadeln ab, welche durch mehrmaliges Umkrystalliren aus Wasser eine rein weisse Farbe erlangten.

Die so gewonnene Sulfonsäure besitzt, wie die nachstehenden Analysen ergeben, die Zusammensetzung:



0.5137 g lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0.0727 g Wasser.

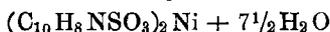
	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	13.90	14.15 pCt.

0.3310 g entwässertter Säure lieferten 0.6560 g Kohlendioxyd und 0.1440 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	53.81	54.05 pCt.
H	4.04	4.83 »

Die Säure schwärzt sich bei starkem Erhitzen, ohne zu schmelzen; sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter löslich, in Alkohol, auch beim Kochen, fast unlöslich. Eine bei 18.8° gesättigte wässerige Lösung enthält in 1000 Theilen 2.5397 Theile der wasserfreien Säure.

Eine neutrale Lösung des Natriumsalzes gab mit Silbernitrat: einen in der Hitze löslichen, weissen Niederschlag, der sich am Lichte schwärzte; mit Bleiacetat einen weissen Niederschlag; mit Eisenchlorid schied sich die freie Säure neben Eisenoxydhydrat ab. Mit Nickelsulfat erhielten wir nach längerem Stehen grüne sechseckige Tafeln, die stufenförmig über einander geschichtet waren. Die Zusammensetzung dieses Nickelsalzes entsprach der Formel:



I. 0.644 g lufttrockenen Salzes gaben bei 140° 0.135 g Wasser ab.

II. 0.564 g ebenso 0.120 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
H <sub>2</sub> O	21.17	20.96	21.28 pCt.

0.5090 g wasserfreien Salzes lieferten 0.0754 g Nickeloxydul.

	Berechnet	Gefunden
Ni	11.69	11.65 pCt.

#### Tetrahydro-*o*-toluchinolinsulfonsäure,



Behandelt man die eben beschriebene Sulfonsäure im Wasserbade 8—10 Stunden lang mit Zinn und concentrirter Salzsäure, so geht sie glatt in ihr Tetrahydroderivat über. Die durch Concentration der

Flüssigkeit gewonnene Krystallisation wurde abgesaugt, in Wasser gelöst, das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt, aus dem Filtrat die neue Säure durch Eindampfen gewonnen und durch Krystallisation aus Wasser gereinigt. Die Verbindung bildet farblose Blättchen und zeigt das den Tetrahydrochinolinderivaten eigenthümliche Verhalten gegen oxydirende Mittel.

0.326 g lieferten 0.633 g Kohlendioxyd und 0.1795 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	52.86	52.76 pCt.
H	5.72	6.12 »

*p*-Toluchinolinsulfonsäure,  $C_6H_2(SO_3H)(CH_3) \cdot C_3H_5N$ .

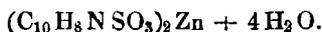
Im Anschluss an die eben beschriebenen Versuche haben wir auch die Einwirkung derselben rauchenden Säure auf *p*-Toluchinolin studirt und zwar unter ganz denselben Bedingungen wie beim *o*-Toluchinolin. Auch hier wurde ein kleiner Theil der Base unangegriffen wiedergewonnen. Die mehrfach umkrystallisirte Sulfonsäure bildete gelbliche Krystalle, welche bei 280° noch keine Zersetzung erkennen liessen; sie lösten sich sehr schwer in Wasser, fast gar nicht in Alkohol.

1000 Theile einer wässerigen bei 18.2° gesättigten Lösung enthalten 0.8238 Theile der Sulfonsäure.

0.2495 g lieferten 0.4915 g Kohlendioxyd und 0.1010 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	53.81	53.90 pCt.
H	4.04	4.49 »

Die Lösung des Natriumsalzes gab mit Sublimat nach einiger Zeit weisse Krystalle; mit Silbernitrat einen voluminösen, weissen Niederschlag; mit Bleiacetat, Nickelsulfat und Kobaltsulfat weisse Niederschläge. Nach Zugabe von Zinksulfat zur Natriumsalzlösung entstanden nach einiger Zeit schöne, weisse Krystallwarzen, welche analysirt wurden. Das so erhaltene Zinksalz besitzt die Formel:



0.618 g lufttrockenen Salzes verloren bei 120° 0.074 g Wasser.

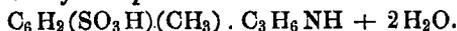
	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	12.39	11.97 pCt.

0.544 g des entwässerten Salzes ergaben 0.0859 g Zinkoxyd.

	Berechnet	Gefunden
Zn	12.77	12.76 pCt.

Ob diese Säure mit derjenigen, welche Herzfeld durch Sulfonirung des *p*-Toluchinolins bei 135—140° erhielt, identisch ist, bedarf noch der näheren Untersuchung.

**Tetrahydro-*p*-toluchinolinsulfonsäure,**



Diese Säure entsteht aus der vorigen durch anhaltende Behandlung mit Zinn und Salzsäure und bildet, aus Wasser krystallisirt, weiche, seidenglänzende Nadeln, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten.

0.3095 g lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0.0430 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	13.70	13.89 pCt.

0.2655 g entwässertter Säure lieferten 0.5162 g Kohlendioxyd und 0.1455 g Wasser.

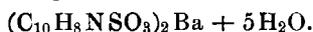
	Berechnet	Gefunden
C	52.76	53.03 pCt.
H	5.72	6.09 »

Auch die von Herzfeld aus *o*-Toluidinsulfonsäure vermittelt der Skrapu'schen Reaction gewonnene

*o*-Toluchinolin-*p*-sulfonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_2(\overset{\text{IV}}{\text{SO}_3\text{H}})(\overset{\text{II}}{\text{CH}_3}) \cdot \text{C}_3\text{H}_3\overset{\text{I}}{\text{N}}$ , haben wir dargestellt und etwas eingehender untersucht.

Eine wässrige, bei 18.8° gesättigte Lösung enthält in 1000 Theilen 2.0239 Theile der Sulfonsäure gelöst.

Das Baryumsalz krystallisirt in weissen, asbestartigen Nadeln von der Zusammensetzung



I. 0.6135 g lufttrockenen Salzes verloren bei 120° 0.0824 g Wasser.

II. 0.1770 g ebenso 0.0240 g Wasser.

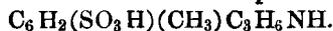
	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
H <sub>2</sub> O	13.40	13.46	13.56 pCt.

0.1520 g entwässerten Salzes ergaben 0.0607 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
Ba	23.41	23.50 pCt.

Eine kalt gesättigte Lösung des Baryumsalzes giebt mit Kupferacetat zuerst eine Trübung, dann einen weissen, amorphen Niederschlag.

**Tetrahydro-*o*-toluchinolin-*p*-sulfonsäure,**



Die wie oben ausgeführte Hydrirung der *o*-Toluchinolin-*p*-sulfonsäure lieferte glatt das Tetrahydroderivat in farblosen Krystallen.

0.3265 g lieferten 0.6337 g Kohlendioxyd und 0.1765 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	52.76	52.93 pCt.
H	5.72	6.00 »

Die wässrige Lösung färbt sich mit Kaliumbichromat braun, mit Eisenchlorid nach einiger Zeit grün.