

wichtszunahme von 19.5 g eingeleitet. Dabei scheidet sich das im Petroläther völlig unlösliche Dimethyl-phenyl-arsindichlorid in einer Ausbeute von 64 g aus. Schmp. = 134° unter Zersetzung. Umkrystallisiert wurde es nicht.

0.2020 g Sbst.: 0.2207 g AgCl.

$C_8H_{11}Cl_2As$. Ber. Cl 28.07. Gef. Cl 27.28.

Methyl-phenyl-chlor-arsin, $(CH_3)(C_6H_5)AsCl$.

Dimethyl-phenyl-arsindichlorid wird im Ölbade $\frac{1}{2}$ Std. auf 180° erhitzt. Aus 63 g Dichlorid werden so 45 g Rohprodukt erhalten. Das Methyl-phenyl-chlor-arsin wird durch Rektifizieren gereinigt. Sdp. = 229—232°.

0.1849 g Sbst.: 0.1295 g AgCl.

C_7H_8ClAs . Ber. Cl 17.53. Gef. Cl 17.33.

Diphenyl-arsinrhodanid, $(C_6H_5)_2As.SCN$.

Zu einer Lösung von 40 g Diphenyl-chlor-arsin in 40 ccm Aceton läßt man eine Lösung von 12.8 g Rhodannatrium in 60 ccm Aceton fließen. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen wird wie beim Kakodylrhodanid aufgearbeitet. Das Diphenyl-arsinrhodanid siedet bei 230—233° bei 22—23 mm Druck. Die Ausbeute beträgt 22 g.

0.5226 g Sbst.: 19.7 ccm N (19°, 759.5 mm).

$C_{13}H_{10}NSAs$. Ber. N 4.89. Gef. N 4.40.

Das Rhodanid ist eine (wohl durch geringe Zersetzung) schwach bräunlich gefärbte Flüssigkeit, die sich mit Benzol und Aceton in jedem Verhältnis mischt. Mit Wasser zersetzt es sich unter Bildung eines festen Stoffes und Abspaltung der Rhodangruppe.

120. E. Besthorn und Bertha Geißelbrecht: Über die Py-Sulfosäuren des Chinolins.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. April 1920.)

Während die im Benzolkern substituierten Sulfosäuren von Chinolinkörpern schon lange dargestellt sind, sind — unseres Wissens — die in der Überschrift genannten Sulfosäuren noch nicht bekannt. Dies erklärt sich dadurch, daß bei der Sulfurierung von Chinolinen die Sulfogruppe immer nur in den Benzolkern eintritt, und daß auch nach der Skraupschen Synthese aus Amino-benzol-sulfosäuren nur Chinolin-sulfosäuren von dieser Art gebildet werden.

Gelegentlich der Arbeiten über den merkwürdigen roten Farbstoff¹⁾, der einerseits beim Erhitzen von Chinaldinsäure mit Essigsäure-anhydrid, andererseits aber auch aus Chinaldinsäurechlorid und Chinolin entsteht, drängte es den einen von uns, das Verhalten der der Chinaldinsäure ähnlich konstituierten Chinolin- α -sulfosäure bezüglich ihrer etwaigen Fähigkeit zu einer ähnlichen Farbstoffbildung kennen zu lernen. Zu dem Ende mußte zuerst eine Darstellungsmethode für die Chinolin- α -sulfosäure gefunden werden, und es lag nahe, das von Roos²⁾ dargestellte α -Thiochinolin hierfür zu verwenden. Durch Oxydation dieser Verbindung mit Salpetersäure gelang es auch, die gewünschte Sulfosäure zu erhalten. Sie hat — was Unbeständigkeit anbelangt — viel Ähnlichkeit mit der Chinaldinsäure; wenn diese beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Kohlensäure abspaltet und in Chinolin übergeht, so konnte bei der Chinolin- α -sulfosäure festgestellt werden, daß schon beim Kochen ihrer wäßrigen Lösung Schwefligsäure entweicht und Carbostyryl gebildet wird. Der Versuch, aus dieser Sulfosäure durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid einen Farbstoff zu erhalten, fiel negativ aus, und da das Sulfochlorid der Säure nicht zu erhalten war, konnte dessen Einwirkung auf Chinolin nicht studiert werden.

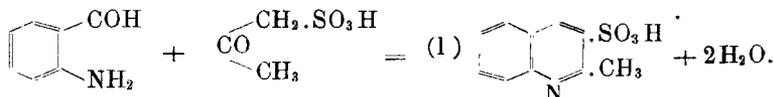
Da wir aber einmal die Chinolin- α -sulfosäure dargestellt hatten und mit ihrer Eigenart bekannt geworden waren, so interessierte es uns auch, Verhalten und Eigenschaften der übrigen im Pyridinkern substituierten Sulfosäuren der Chinolinreihe näher kennen zu lernen. Wir haben so noch die β - und die γ -Chinolin-sulfosäure dargestellt, und damit wären jetzt alle möglichen Chinolinsulfosäuren bekannt. Ferner haben wir auch noch die β - und γ -Chinaldin- und die α -Lepidin-sulfosäure erhalten. Es waren hauptsächlich zwei Methoden, deren wir uns zur Darstellung dieser Sulfosäuren bedienten. Mit Ausnahme der β -Sulfosäure konnten wir sie — wie schon erwähnt — durch Oxydation von Thiochinolinen mit Salpetersäure, dann aber auch durch Umsetzung von im Pyridinkern gechlorten Chinolinen mit Alkalisulfit erhalten. Ein β -Thiochinolin ist nicht bekannt, und es gelang uns auch nicht, aus dem von Koenigs und Stockhausen³⁾ dargestellten β -Oxy-chinaldin mittelst Phosphor-pentasulfid die Thioverbindung darzustellen. Ebenso war es auch aussichtslos, aus β -Chlor-chinaldin und Alkalisulfit zu einer β -Sulfosäure zu gelangen, da das Halogen in dieser Verbindung sehr schwer austauschbar ist. Nach einer freundlichen Mitteilung der Höchster

¹⁾ E. Besthorn, B. 37, 1236 [1904]; 38, 2127 [1905]; 46, 2762 [1913].

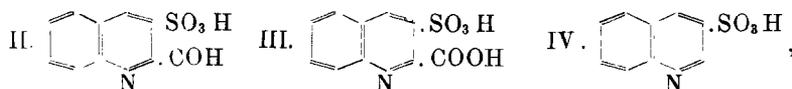
²⁾ B. 21, 619 [1888].

³⁾ B. 35, 2554 [1902].

Farbwerke¹⁾ ist dort aus *o*-Amino-benzaldehyd und aceton-sulfosaurem Natrium die Chinaldin- β -sulfosäure (I.) erhalten worden:



Aus dieser Chinaldin- β -sulfosäure haben wir durch Entfernung der Methylgruppe die Chinolin- β -sulfosäure dargestellt und zwar auf folgende Weise: Zunächst wurde aus der Chinaldin- β -sulfosäure die Benzylidenverbindung bereitet und diese wurde mit einer 1-proz. Permanganat-Lösung in schwach alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert. Als hauptsächliches Oxydationsprodukt entsteht hierbei die Chinolin- α -aldehyd- β -sulfosäure (Formel II.), die gut krystallisiert und leicht isoliert werden



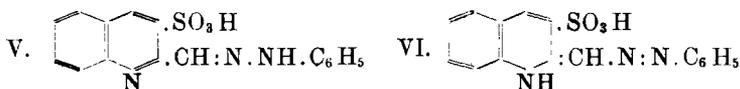
kann. In den Mutterlaugen muß die β -Sulfosäure der Chinaldinsäure (Formel III) enthalten sein, da — wie im experimentellen Teil gezeigt werden wird — durch Behandeln derselben mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 170° Kohlensäure abgespalten und Chinolin- β -sulfosäure (IV.) gebildet wird.

Die *Py*-Chinolin-sulfosäuren sind farblose, aus Wasser gut krystallisierende Verbindungen, deren Schmelzpunkte über 270° liegen, und die nicht bestimmt worden sind. Es sind ziemlich starke, einbasische Säuren; ihre wäßrigen Lösungen bläuen Kongopapier, und sie lassen sich mit Phenol-phthalein als Indicator scharf titrieren. Die Alkalisalze dieser Sulfosäuren sind in Wasser leicht löslich, die Salze der alkalischen Erden sind ebenfalls ziemlich leicht wasserlöslich, konnten aber teilweise gut krystallisiert erhalten werden. Schwer löslich sind die Silbersalze, von denen auch einige dargestellt worden sind. Die Chinolin- α -sulfosäure und Lepidin- α -sulfosäure spalten beim Kochen ihrer wäßrigen Lösungen Schwefligsäure ab, und es hinterbleibt Carbostryl resp. α -Oxy-lepidin. Von der Chinaldin- β -sulfosäure gelang es uns, das Sulfochlorid und daraus das Sulfamid darzustellen. Beim Versuch, die α - und

¹⁾ Auf Wunsch des einen von uns (B.) hat die Direktion der Höchster Farbwerke ihre Einwilligung zur Publikation gegeben. Hierfür, sowie auch für die bereitwillige Lieferung von Ausgangsmaterial möchten wir nochmals der Direktion der Höchster Farbwerke unseren besten Dank aussprechen.

γ -Sulfosäuren in Sulfochloride überzuführen, wurden — unter Schwelligsäure-Abspaltung — immer die im Pyridinkern gechlorten Chinoline erhalten.

Auffallend ist die große Beständigkeit der Chinolin- α -aldehyd- β -sulfosäure gegen saure Oxydationsmittel; so kann sie mit roter, rauchender Salpetersäure gekocht werden ohne eine Veränderung zu erleiden, und ebenso wird sie auch durch längeres Kochen mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure kaum angegriffen. Dagegen wird sie leicht oxydiert beim Kochen ihrer wäßrigen Lösung oder besser der ihres Calciumsalzes mit Silberoxyd, wobei die β -Sulfosäure der Chinaldinsäure (III.) entsteht. Die Aldehyd-sulfosäure gibt die Aldehyd-Reaktionen in ausgezeichneter Weise: mit fuchsin-schwelliger Säure Rotfärbung und mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel. Beim Kochen ihrer wäßrigen Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht ein in farblosen Nadelchen kristallisierendes Oxim. Mit salzsaurem Phenylhydrazin wird eine rote, in Wasser sehr schwer lösliche Verbindung gebildet, die in prachtvollen, rubinroten Krystallen mit lebhaftem Flächenreflex erhalten werden kann. Ob hier ein Phenylhydrazon von der Formel V. vorliegt, möchten wir bezweifeln, vielmehr scheint es uns wahrschein-



licher, daß der Substanz, in Anbetracht ihres ausgesprochenen Farbstoffcharakters, die Formel VI. eines Azokörpers zukommt.

Eine merkwürdige Reaktion sei auch noch erwähnt, die die Aldehyd-sulfosäure mit wäßrigem Ammoniak gibt: Wird in einem Porzellanschälchen eine Probe der Aldehyd-sulfosäure mit wäßrigem Ammoniak übergossen und dann auf dem Wasserbade erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit vom Rande aus bald intensiv rot. Wird unter Ammoniak-Zusatz einige Male zur Trockne verdampft, so erhält man schließlich einen fast farblosen Salzrückstand, der einen intensiv süßen Geschmack hat. Von Interesse wäre der Versuch das Sulfamid der Chinaldin- β -sulfosäure mit Permanganat zu oxydieren um zu sehen, ob dem event. entstehenden Chinaldinsäure-sulfimid Saccharin-Charakter zukommt. Wegen Materialmangels mußte dieser Versuch vorläufig zurückgestellt werden.

Mit *N*-Dimethyl-anilin und Zinkchlorid erhitzt bildet die Aldehyd-sulfosäure eine Leukobase, die in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd vorsichtig oxydiert einen schönen, grünblauen Farb-

stoff gibt, der — wie bei dem Patentblau — die Sulfogruppe in *ortho*-Stellung zum Methan-Kohlenstoff trägt.

Versuche.

Chinolin- α -sulfosäure aus α -Thiochinolin.

1 g α -Thiochinolin¹⁾ wurde mit 8 ccm Salpetersäure (1.4) übergossen; dabei ging es unter Salzbildung in Lösung. Die anfangs gelb-gefärbte Flüssigkeit nahm alsbald eine dunkelbraune Farbe an, und dann begann unter Erwärmung und Entwicklung roter Dämpfe eine lebhaftere Reaktion. Als diese vorüber war, trat wieder Aufklären der Flüssigkeit ein. Es wurde nun unter Durchleiten von Kohlensäure im Wasserbade erwärmt, bis keine roten Dämpfe mehr entwichen, was gewöhnlich nach 1 Stde. der Fall war. Hierauf wurde die Salpetersäure auf dem Wasserbade verdampft und der trockne Rückstand mit einer kalt gesättigten Lösung von doppelkohlensaurem Natrium behandelt; von wenig Ungelöstem wurde abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure (1:1) bis zur Bläuung von Kongopapier versetzt. Dabei schied sich die Chinolin- α -sulfosäure in feinen, farblosen Nadelchen aus. Ausbeute 1 g. Zur Reinigung wurde sie nochmals in doppelkohlensaurem Natrium gelöst, filtriert und mit Salzsäure wieder ausgefällt.

Da die Sulfosäure beim Kochen mit Wasser Zersetzung erleidet — wie noch später genauer beschrieben werden wird —, so konnte sie nicht aus Wasser umkrystallisiert werden. Zur Reindarstellung für die Analyse wurde sie deshalb in der eben zureichenden Menge konz. Salzsäure kalt gelöst und dann mit etwa der gleichen Menge Wasser versetzt. Die Sulfosäure krystallisierte bald in feinen, farblosen Nadelchen aus. Dieselben wurden abgesaugt, auf Ton gebracht und dann im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1836 g Sbst.: 0.3488 g CO₂, 0.0606 g H₂O. — 0.1513 g Sbst.: 9.4 ccm N (22.5°, 712 mm). — 0.3052 g Sbst.: 0.3380 g BaSO₄.

C₉H₇NSO₃. Ber. C 51.67, H 3.37, N 6.69, S 15.33.
Gef. » 51.83, » 3.70, » 6.70, » 15.21.

Chinolin- α -sulfosäure aus α -Chlor-chinolin.

Die leichte Ersetzbarkeit des Chloratoms im α -Chlor-chinolin ist bekannt und wurde schon häufig zu Austauschreaktionen benutzt²⁾. Wir haben die Einwirkung von schwefligsaurem Natrium auf

¹⁾ Roos, B. 21, 619 [1888].

²⁾ O. Fischer, B. 32, 1305 [1899].

diese Verbindung studiert, um zur Chinolin- α -sulfosäure zu gelangen. 3 g frisch bereitetes, krystallisiertes Natriumsulfit wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit verd. Salzsäure versetzt, bis die Lösung eben noch schwach alkalisch gegen Lackmus reagierte, dann wurde 1 g α -Chlor-chinolin zugegeben und unter ständigem Rühren mit einem Turbinenrührer am Rückflußkühler gekocht. Nach 10-stündigem Erhitzen war das α -Chlor-chinolin, das anfangs als Öl auf der Flüssigkeit schwamm, verschwunden. Beim Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure (1 : 1) fiel die Chinolin- α -sulfosäure in haarfeinen, farblosen Nadelchen aus. Ausbeute 1 g.

Um sie analysenrein zu bekommen, wurde sie in doppeltkohlensaurem Natrium gelöst, die Lösung filtriert und aus dem Filtrat die Sulfosäure mit Salzsäure wieder ausgefällt. Die so erhaltene Säure wurde dann wieder — wie oben — in konz. Salzsäure gelöst und mit Wasser ausgefällt usw.

0.1400 g Stbst.: 0.2647 g CO₂, 0.0429 g H₂O. — 0.1862 g Stbst.: 11.4 ccm N (23°, 721 mm). — 0.1622 g Stbst.: 0.1790 g BaSO₄.

C₉H₇NSO₃. Ber. C 51.67, H 3.37, N 6.69, S 15.33.

Gef. » 51.58, » 3.43, » 6.67, » 15.16.

Titration: 0.2000 g Stbst. verbrauchten 9.48 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH.

Mol.-Gew. Ber. 209.17 Gef. 210.9.

In Krystallform und Eigenschaften stimmt die Chinolin- α -sulfosäure aus α -Chlor-chinolin vollständig mit der durch Oxydation mit Salpetersäure aus α -Thiochinolin dargestellten überein. Beide Säuren sind identisch. Der Schmelzpunkt der Chinolin- α -sulfosäure liegt über 270°. In kaltem Wasser ist die Säure ziemlich schwer löslich. Beim Kochen ihrer wäßrigen Lösung entweicht schweflige Säure, und es hinterbleibt Carbostyryl. Die Alkalisalze der Chinolin- α -sulfosäure sind in Wasser leicht löslich. Aus dem Ammoniumsalz konnte durch Umsetzung mit salpetersaurem Silber ein Silbersalz gewonnen werden; dasselbe fiel zuerst gallertig aus, nach wochenlangem Stehen verwandelte sich die Gallerte in feine Krystallnadelchen. Da das Salz beim Umkrystallisieren Zersetzung erlitt, wurde von einer Analyse abgesehen. Nach dem Ergebnis der Titration erwies sich die Säure als einbasisch. Die wäßrige Lösung der Sulfosäure gibt mit Eisenvitriol-Lösung keine Färbung. (Unterschied von der Chinaldinsäure, die Braunfärbung gibt.)

Beim längeren Erhitzen mit Essigsäure- oder Benzoessäure-anhydrid tritt keine Farbstoffbildung ein (Chinaldinsäure gibt einen roten Farbstoff).

Der Versuch, vermittelt Thionylchlorid aus der Sulfosäure bei Wasserbad-Temperatur das Sulfochlorid zu erhalten, war ohne Erfolg. Beim Behandeln des Kaliumsalzes der Säure mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid bei 120—130° trat Reaktion ein, und es entwichen Salzsäuredämpfe.

Beim Aufarbeiten der Schmelze zeigte sich aber, daß nicht das gewünschte Sulfochlorid, sondern durch Schwefligsäure-Abspaltung α -Chlor-chinolin entstanden war.

Chinolin- γ -sulfosäure aus γ -Chlor-chinolin.

Das Chloratom im γ -Chlor-chinolin ist noch reaktionsfähiger als das im α -Chlor-chinolin, und die Bildung der Chinolin- γ -sulfosäure vermittelt Natriumsulfit erfolgt daraus viel leichter. Wird 1 g γ -Chlor-chinolin¹⁾ mit 10 ccm Bisulfitlösung unter Rückfluß gekocht, so sind schon nach 1 Stde. die Öltröpfchen des γ -Chlor-chinolins verschwunden, und es beginnen sich Krystalle auszuscheiden. Nach 24 Stdn. werden die Krystalle, welche das Natriumsalz der Chinolin- γ -sulfosäure darstellen, abgesaugt und auf Ton getrocknet. Ausbeute 1.1 g. Löst man diese Krystalle in Wasser und versetzt mit Salzsäure (1 : 1) bis zur sauren Reaktion auf Kongopapier, so scheidet sich die Chinolin- γ -sulfosäure in haarfeinen, farblosen Nadelchen aus. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und spaltet beim Kochen keine Schwefligsäure ab. Zur Reindarstellung wird die Rohsäure in doppelkohlen-saurem Natrium gelöst, die Lösung filtriert, aus dem Filtrat die Säure mit Salzsäure wieder ausgefällt und aus Wasser umkrystallisiert.

Für die Analyse wurde sie über Schwefelsäure und Ätzkali im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. \

0.1638 g Sbst.: 0.3112 g CO₂, 0.0527 g H₂O. — 0.2564 g Sbst.: 16.1 ccm N (19°, 710 mm). — 0.1956 g Sbst.: 0,2158 g BaSO₄.

C₉H₇NSO₃. Ber. C 51.67, H 3.37, N 6.69, S 15.33.

Gef. » 51.83, » 3.60, » 6.81, » 15.15.

Titration: 0.2000 g Säure verbrauchten 9.32 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH.

Mol.-Gew. Ber. 209.17. Gef. 214.

Der Schmelzpunkt der Chinolin- γ -sulfosäure liegt über 270° und wurde nicht bestimmt. Die Titration ergab, daß eine einbasische Säure vorliegt. Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser leicht löslich; von den Salzen der alkalischen Erden konnte das Calciumsalz gut krystallisiert erhalten werden. Es wurde durch Kochen der wäßrigen Lösung der Sulfosäure mit überschüssigem, kohlen-saurem Kalk dargestellt. In kaltem Wasser leicht löslich, krystallisiert daraus in glänzenden, farblosen, feinen Nadelchen, die 4 Mol. Krystallwasser enthalten.

0.2070 g lufttr. Sbst.: 0.0284 g H₂O.

(C₉H₆NSO₃)₂Ca + 4H₂O. Ber. H₂O 13.62. Gef. H₂O 13.72.

0.1705 g wasserfreie Sbst.: 0.0499 g CaSO₄.

(C₉H₆NSO₃)₂Ca. Ber. Ca 8.72. Gef. Ca 8.61.

¹⁾ Wenzel, M. 15, 458.

Aus dem Calciumsalz wurde durch Umsetzen mit salpetersaurem Silber das Silbersalz bereitet. Krystallisiert in feinen, farblosen Nadelchen, nicht allzu leicht löslich in kaltem Wasser:

Für die Analyse wurde es im Vakuum bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1442 g Sbst.: 0.0653 g AgCl.

$C_9H_6NSO_3$ Ag. Ber. Ag 34.13. Gef. Ag 34.08.

Der Versuch, aus dem Kaliumsalz der Chinolin- γ -sulfosäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid bei 140° das Sulfochlorid darzustellen, führte nicht zum Ziel. Wie bei der Chinolin- α -sulfosäure wurde auch hierbei unter Abspaltung von Schwefligsäure γ -Chlorchinolin zurückgebildet.

Lepidin- α -sulfosäure aus α -Chlor-lepidin.

Diese Sulfosäure haben wir — wie die Chinolin- α -sulfosäure — nach zwei Methoden dargestellt. Einmal erhielten wir sie durch Oxydation von α -Thio-lepidin¹⁾ mit Salpetersäure (1.4) gerade so, wie bei der Chinolin- α -sulfosäure angegeben, dann aber auch durch Kochen von α -Chlor-lepidin mit Natriumsulfit.

Letztere Darstellungsweise sei hier kurz beschrieben: 2 g α -Chlor-lepidin²⁾ wurden mit 6 g frisch dargestelltem Natriumsulfit, das in 20 ccm Wasser gelöst und mit Salzsäure genau neutralisiert worden war, unter Rückfluß und Turbinieren gekocht. Nach 8—10 Stunden wurde unterbrochen und mit Salzsäure (1:1) angesäuert. Dabei fiel die Sulfosäure in feinen, farblosen Nadelchen aus. Zur Reinigung wurden die Krystalle mit einer Lösung von doppelkohlensaurem Natrium behandelt, vom ungelöst gebliebenen Teil³⁾ wurde abfiltriert und aus dem Filtrat die Sulfosäure mit Salzsäure ausgefällt. Da die Säure — wie die Chinolin- α -sulfosäure — beim Kochen ihrer wäßrigen Lösung Schwefligsäure abspaltet, so ließ sie sich durch Umkrystallisieren nicht rein gewinnen. Sie wurde deshalb für die Analyse mehrere Male durch Umfällen aus ihrer Lösung in doppelkohlensaurem Natrium gereinigt.

Die zur Gewichtskonstanz im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1824 g Sbst.: 0.3598 g CO₂, 0.0694 g H₂O. — 0.1680 g Sbst.: 9.6 ccm N (22°, 722 mm).. — 0.1706 g Sbst.: 0.1737 g BaSO₄.

$C_{10}H_9NSO_3$. Ber. C 53.79, H 4.06, N 6.28, S 14.37.

Gef. » 53.82, » 4.26, » 6.27, » 13.98.

1) Roos, B. 21, 619 [1888]. 2) Knorr, A. 236, 98.

3) Der ungelöst gebliebene Teil erwies sich als α -Oxy-lepidin, das sich wahrscheinlich aus der Sulfosäure durch Schwefligsäure-Abspaltung gebildet hatte.

Der Schmelzpunkt der Säure liegt über 270°. Beim längeren Kochen ihrer wäßrigen Lösung entweicht Schwefligsäure, und es wird α -Oxy-lepidin gebildet. Die Säure ist in Wasser schwer löslich. Die Alkalisalze der Lepidin- α -sulfosäure sind in Wasser leicht löslich, das Natriumsalz ist in überschüssiger Natronlauge schwer löslich. Von den Salzen der alkalischen Erden wurde das Calciumsalz gut kristallisiert erhalten. Da aber diese Salze beim Kochen ihrer wäßrigen Lösungen alle mehr oder weniger Zersetzung erleiden, wurde von einer Analyse Abstand genommen.

Chinaldin- γ -sulfosäure aus γ -Chlor-chinaldin.

Auch diese Sulfosäure haben wir sowohl durch Oxydation von γ -Thio-chinaldin¹⁾ mit Salpetersäure (1.4), als auch aus γ -Chlor-chinaldin und Natriumsulfit erhalten. Da die letztere Darstellungsweise wohl die einfachere ist, wollen wir nur sie hier näher beschreiben. 3 g γ -Chlor-chinaldin²⁾ und 25 ccm Bisulfitlösung wurden unter Turbinieren und Rückflußkühlung gekocht. Nach etwa 1½ Stunden waren die letzten Öltröpfchen des γ -Chlor-chinaldins verschwunden und die Flüssigkeit hatte eine violette Farbe angenommen. Der Versuch wurde nun unterbrochen und mit Salzsäure angesäuert; dadurch wurde die Sulfosäure als dichter, feinkristallinischer Niederschlag ausgeschieden. Ausbeute 3 g.

Die Rohsäure war stark violett gefärbt und es hielt schwer, selbst unter Anwendung von Tierkohle, diese Färbung zu entfernen. Am besten gelang die Reinigung noch durch Überführung der Säure in das salzsaure Salz mit starker Salzsäure. Aus diesem wurde die Säure wieder durch Lösen in doppelkohlensaurem Natrium und Ausfällen mit Salzsäure in Freiheit gesetzt.

Zur Analyse wurde sie im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet.

¹⁾ Roos, l. c.

²⁾ Conrad und Limpach, B. 20, 952 [1887]. Das durch Dampfdestillation erhaltene und an der Luft getrocknete γ -Chlor-chinaldin schmilzt — wie C. und L. angeben — bei 42–43°. Diese Krystalle enthalten aber Krystallwasser, was C. und L. — wie es scheint — übersehen haben. Denn wenn man sie in das Vakuum über Schwefelsäure bringt, so schmelzen sie alsbald zu einer Flüssigkeit zusammen; an die Luft gebracht, erstarrt diese Flüssigkeit nach einiger Zeit wieder krystallinisch, indem sie Feuchtigkeit aus der Luft aufnimmt. Mit Chlorcalcium entwässertes γ -Chlor-chinaldin bleibt selbst beim Abkühlen mit Eiswasser flüssig.

0.1572 g Sbst.: 0.3106 g CO₂, 0.0564 g H₂O. — 0.1329 g Sbst.: 7.6 ccm N (22°, 727 mm). — 0.1555 g Sbst.: 0.1618 g BaSO₄.

C₁₀H₉NSO₃. Ber. C 53.79, H 4.06, N 6.28, S 14.37.

Gef. » 53.88, » 3.98, » 6.30, » 14.29.

Die Chinaldin- γ -sulfosäure ist in Wasser schwer löslich, ihr Schmelzpunkt liegt oberhalb 270°. Kalium- und Natriumsalz sind in Wasser leicht löslich; das Ammoniumsalz konnte in haarfeinen, farblosen Nadelchen erhalten werden. Das Calciumsalz krystallisiert in glasglänzenden, farblosen Prismen, die in Wasser leicht löslich sind. An der Luft verwittert das Salz.

Für die Analyse wurde es bei 120° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1937 g Sbst.: 0.0536 g CaSO₄.

(C₁₀H₈NSO₃)₂Ca. Ber. Ca 8.27. Gef. Ca 8.15.

Aus dem Calciumsalz wurde das Silbersalz durch Umsetzen mit salpetersaurem Silber gewonnen; es krystallisiert in feinen, farblosen Nadeln, die in kaltem Wasser nicht allzu leicht löslich sind.

Im Xylol-Bad bei 25 mm Druck getrocknet, ergab die Analyse folgende Zahlen:

0.1434 g Sbst.: 0.0619 g AgCl.

C₁₀H₈NSO₃Ag. Ber. Ag 32.69. Gef. Ag 32.49.

Chinaldin- β -sulfosäure (I.).

10 g *o*-Nitro-benzaldehyd wurden mit 300 ccm Ammoniakflüssigkeit versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Aldehyd geschmolzen war; dann wurde durch kräftiges Umschütteln der Aldehyd in der Flüssigkeit fein suspendiert. Zu dieser Suspension gab man die Lösung von 170 g Eisenvitriol in 340 g Wasser in mehreren Anteilen unter tüchtigem Umschütteln hinzu, wobei sich der Kolbeninhalt zuerst gelbbraun und schließlich schwarzbraun färbte. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der gebildete *o*-Aminobenzaldehyd mit Wasserdampf abdestilliert und die Destillation erst dann unterbrochen, als das Destillat nicht mehr gelb gefärbt überging. Das Destillat — ungefähr 2½—3 l — wurde abgekühlt, mit 13.5 g aceton-sulfosaurem Natrium (in wenig Wasser gelöst) versetzt und dann noch 10 ccm Natronlauge zugegeben. Nach 24-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Flüssigkeit bis auf 50—60 ccm eingedampft und nach dem Erkalten Salzsäure bis zur sauren Reaktion auf Kongo zugegeben.

Die Chinaldin- β -sulfosäure scheidet sich dabei als dicker, schwach gelb gefärbter Krystallbrei aus. Ausbeute 11 g. Zur Reinigung wurde die Rohsäure in doppelkohlensaurem Natrium gelöst, die Lösung filtriert und die Sulfosäure mit Salzsäure wieder ausgefällt. Durch Um-

krystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle wurde sie in seideglänzenden, fast farblosen Nadeln erhalten.

Zur Analyse wurde die Säure im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1784 g Sbst.: 0.3534 g CO₂, 0.0655 g H₂O. — 0.1868 g Sbst.: 10.6 ccm N (21°, 727 mm). — 0.1816 g Sbst.: 0.1888 g BaSO₄.

C₁₀H₉NSO₃. Ber. C 53.79, H 4.06, N 6.28, S 14.37.

Gef. » 54.04, » 4.11, » 6.28, » 14.32.

Die Chinaldin-β-sulfosäure ist in Wasser ziemlich schwer löslich; aus der heißen, wäßrigen Lösung krystallisiert sie bei langsamem Erkalten in lanzettförmigen, glasglänzenden Nadeln. Der Schmelzpunkt der Säure liegt über 270°. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Das Bariumsalz, welches in Wasser ziemlich schwer löslich ist, wurde in verfilzten, fächerförmig angeordneten Nadelchen erhalten.

Für die Analyse wurde es bei 120° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1595 g Sbst.: 0.0637 g BaSO₄.

(C₁₀H₉NSO₃)₂Ba. Ber. Ba 23.64. Gef. Ba 23.50.

Aus dem Bariumsalz haben wir vermittelst salpetersaurem Silber das Silbersalz dargestellt; es krystallisiert in sehr feinen, farblosen Nadelchen, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Für die Analyse wurde es im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1927 g Sbst.: 0.0836 g AgCl.

C₁₀H₉NSO₃Ag. Ber. Ag 32.69. Gef. Ag 32.65.

Chinaldin-β-sulfosäurechlorid.

Versuche, das Kaliumsalz der Chinaldin-β-sulfosäure durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 140° in das Sulfochlorid überzuführen, blieben erfolglos. Dagegen gelang seine Darstellung, als wir die freie Sulfosäure mit Phosphoroxychlorid allein kochten. 2 g Chinaldin-β-sulfosäure und 16 ccm Phosphoroxychlorid¹⁾ wurden unter Rückflußkühlung so lange über freier Flamme erhitzt, bis alles in Lösung gegangen und die anfangs stürmische Salzsäure-Entwicklung vorüber war. Das überschüssige Phosphoroxychlorid wurde im Vakuum abdestilliert, und der Rückstand vorsichtig mit Eisstückchen zersetzt. Aus dieser Lösung fiel beim Verdünnen mit viel Wasser das Sulfochlorid in schwach rötlich gefärbten Flocken aus, die mit Äther extrahiert wurden. Aus dem mit Chlorcalcium getrock-

¹⁾ Mit frischem Phosphoroxychlorid ging die Reaktion schlecht; es wurde ein viele Jahre altes Phosphoroxychlorid verwandt, das infolge der Zersetzung durch Luftfeuchtigkeit jedenfalls viel Phosphorsäure enthielt.

neten Ätherextrakt wurde nach Verdampfen des Äthers ein kristallinischer Rückstand erhalten, der einige Male aus Gasolin umkristallisiert wurde.

Das Chinaldin- β -sulfosäurechlorid kristallisiert in feinen, hellgelb gefärbten Nadelchen, die bei 121° schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform. Von Wasser wird die Verbindung bei niedriger Temperatur kaum zersetzt.

Für eine Chlor-Bestimmung wurde das Sulfochlorid mit Normal-Natronlauge bei Wasserbad-Temperatur zersetzt.

0.1150 g Sbst.: 0.0679 g AgCl.

$C_{10}H_8NSO_2Cl$. Ber. Cl 14.67. Gef. Cl 14.60.

Chinaldin- β -sulfamid.

1 g Chinaldin- β -sulfochlorid wurde mit einem Überschuß von konz.-wäßrigem Ammoniak versetzt und über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das Sulfochlorid ging dabei bald in Lösung, und nach einiger Zeit kristallisierte ein schwach gelblich gefärbter Körper aus. Die Flüssigkeit samt den Krystallen wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand gepulvert, mit Wasser angerührt, abgesaugt und gut mit Wasser nachgewaschen, um das Chlorammonium zu entfernen. Das so erhaltene Rohprodukt wurde aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Ausbeute 0.4 g Amid.

0.2027 g Sbst.: 23.4 ccm N (20° , 719 mm).

$C_{10}H_{10}N_2SO_2$. Ber. N 12.61. Gef. N 12.67.

Der Schmelzpunkt des Sulfamids liegt bei 227° ; in Wasser ist es schwer löslich; verd. Salzsäure löst es auf, und aus dieser Lösung wird es durch Sodalösung wieder ausgeschieden. In verd. Natronlauge ist es ebenfalls löslich, und aus dieser Lösung wird es durch Essigsäure wieder ausgefällt.

Benzyliden-chinaldin- β -sulfosäure, $C_6H_5N(CH:CH.C_6H_5).SO_3H$.

20 g chinaldin- β -sulfosaures Kalium, 20 g Chlorzink und 18 g Benzaldehyd wurden in einem Rundkölbchen mit aufgesetztem Luftpühler im Ölbad 3 Stunden auf 180° erhitzt. Die Schmelze, die anfangs dünnflüssig ist, wird allmählich zäher und färbt sich gelb; sie wird nach beendeter Reaktion in verd. Sodalösung gelöst und der überschüssige Benzaldehyd mit Dampf abgeblasen. Vom kohlen-sauren Zink wird abfiltriert, das Filtrat wird bis auf ungefähr $1\frac{1}{2}$ l mit Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt und die Benzyliden-Verbindung in der Siedehitze vorsichtig mit verd. Schwefelsäure ausgefällt. Man erhält sie so als kanariengelben, voluminösen Nieder-

schlag. Ausbeute 20 g. In Wasser ist sie fast unlöslich; ihr farbloses, in Wasser leicht lösliches Natriumsalz ist in überschüssiger Natronlauge schwer löslich und dies kann zur Reinigung der Säure benutzt werden. Es wurde versucht, durch Kochen mit verd. Schwefelsäure und Chromsäure die Benzyliden-sulfosäure zu oxydieren; dabei wurde sie aber kaum angegriffen; auch beim Kochen mit konz. Salpetersäure findet keine Oxydation statt; die Säure geht dabei mit gelber Farbe in Lösung, und beim Erkalten krystallisiert ein gelb gefärbtes salpetersaures Salz aus. Von Permanganat wird die Säure in alkalischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht angegriffen.

Für die Analyse wurde die Benzylidenverbindung über ihr Natriumsalz gereinigt. Da sie fast in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, wurde auf ein Umkrystallisieren verzichtet. Die aus dem Natriumsalz mit verd. Schwefelsäure ausgefällte Säure wurde gut mit heißem Wasser ausgewaschen und bei 110° getrocknet.

0.2100 g Sbst.: 0.5040 g CO₂, 0.0836 g H₂O. — 0.1500 g Sbst.: 6.4 ccm N (21°, 719 mm). — 0.1684 g Sbst.: 0.1264 g BaSO₄.

C₁₇H₁₃NSO₃. Ber. C 65.56, H 4.21, N 4.50, S 10.30.

Gef. » 65.47, » 4.45, » 4.66, » 10.31.

Oxydation der Benzyliden-chinaldin-β-sulfosäure mit Permanganat.

In die Lösung von 10 g Benzylidenverbindung, 4 g Ätzkali und 400 g Wasser wurden unter Turbinieren 1 l einer 1-proz. Permanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur einlaufen gelassen. Das Permanganat wird sofort entfärbt, und es tritt Benzaldehyd-Geruch auf. Als alles Permanganat eingelaufen war, zeigte die Flüssigkeit alkalische Reaktion und roch noch stark nach Benzaldehyd. Vom Braunstein wurde abfiltriert, dieser 5-mal ausgekocht und die vereinigten Filtrate auf ca. 200 ccm eingedampft. Hierauf wurde mit 25 ccm Salzsäure (1:1) angesäuert und die ausgeschiedene Benzoesäure durch 7-maliges Ausäthern entfernt. Schon während der Äther-Extraktion schied sich ein Teil der gebildeten Chinolin-α-aldehyd-β-sulfosäure (II.) in farblosen Krystallen aus. Nach 24-stündigem Stehen der extrahierten Flüssigkeit wurden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt. Ausbeute 5 g. Die Mutterlauge wurden bis zur beginnenden Krystallisation von Chlorkalium eingedampft und an einem kühlen Ort längere Zeit stehen gelassen. Dann wurde vom Chlorkalium abgesaugt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, bis kein Geruch nach Salzsäure mehr bemerkbar war. Den Rückstand löste man in 25 ccm Wasser auf und überließ ihn während mehrerer Tage der Krystallisation. Es schieden sich

noch 1.8 g von der Aldehyd-sulfosäure aus, so daß im ganzen aus 10 g Benzylidenverbindung nahezu 7 g Aldehyd-sulfosäure erhalten wurden. Die Mutterlaugen von diesen 1.8 g Aldehyd-sulfosäure enthalten die bei der Oxydation nebenbei gebildete Chinaldinsäure- β -sulfosäure (III.). Diese konnte wegen ihrer leichten Löslichkeit und wegen Materialmangels nicht isoliert werden. Es gelang aber, aus den Mutterlaugen die Chinolin- β -sulfosäure (IV.) durch Kohlen-säure-Abspaltung (aus der Chinaldinsäure- β -sulfosäure) darzustellen. Zu dem Ende wurden sie noch mehr konzentriert und durch Einleiten von Salzsäure das Chlorkalium größtenteils ausgefällt. Das Filtrat vom Chlorkalium wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Aus dem verbleibenden Salzurückstand wurde — wie später noch gezeigt werden wird — die Chinolin- β -sulfosäure gewonnen.

Chinolin- α -aldehyd- β -sulfosäure (II.).

Zur Reindarstellung dieser recht beständigen Verbindung wurde das nach den obigen Angaben erhaltene Rohprodukt in doppelkohlen-saurem Natrium gelöst und nach dem Filtrieren der Lösung mit Salz-säure die Aldehyd-sulfosäure ausgefällt. Durch Umkrystallisieren aus Wasser, unter Zuhilfenahme von etwas Tierkohle, konnte, bei raschem Abkühlen des Filtrats, ein fast rein weißes Präparat erzielt werden, das bei nochmaligem Umkrystallisieren, bei langsamem Erkalten in derben, glasglänzenden Krystallen erhalten wurde. Diese derben Kry-stalle hatten eine schwach bräunliche Färbung; in Wasser sind sie ziemlich schwer löslich, ihre wäßrige Lösung nimmt beim Erhitzen eine gelbliche Färbung an, die beim Abkühlen wieder verschwindet. Der Grund zu dieser auffallenden Erscheinung liegt vielleicht darin, daß sich in der Wärme die wasserfreie Aldehyd-sulfosäure bildet, die diese Färbung bedingt. Die Aldehyd-sulfosäure krystallisiert nämlich mit 1 Mol. Krystallwasser, das im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali nicht entweicht¹⁾. Ob dieses Krystallwasser als solches an-zusehen ist, oder ob es nicht vielleicht in chloralhydrat-artiger Bin-dung auftritt, soll dahingestellt bleiben. Wenn die Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure hierüber entscheidet, so müßte die Verbindung ein Aldehyd mit Krystallwasser-Gehalt sein, da dieselbe positiv aus-fällt²⁾. Weitere Eigenschaften und Reaktionen der Aldehyd-sulfosäure sind schon im einleitenden Teil der Abhandlung beschrieben worden. Die Aldehyd-sulfosäure schmilzt noch nicht beim Siedepunkt der Schwefelsäure; der Titration zufolge erwies sie sich als einbasisch.

¹⁾ Beim Trocknen bei 110° erlitt die Substanz eine Veränderung.

²⁾ B. 13, 2343 Anm. [1880].

Die Analyse der lufttrocknen Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0.1951 g Sbst.: 0.3347 g CO₂, 0.0640 g H₂O. — 0.1457 g Sbst.: 7.2 ccm N (22°, 721 mm). — 0.1515 g Sbst.: 0.1385 g BaSO₄. — II. 0.1959 g Sbst.: 0.3384 g CO₂, 0.0662 g H₂O. — 0.1896 g Sbst.: 0.1710 g BaSO₄.

C₁₀H₇NSO₄ + H₂O. Ber. C 47.05, H 3.53, N 5.49, S 12.55.

Gef. I. » 46.80, » 3.67, » 5.44, » 12.56.

» II. » 47.13, » 3.78, » — » 12.39.

Titration: 0.1925 g Sbst.: 7.55 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH.

Mol.-Gew. Ber. 255. Gef. 254.9.

Die Alkalisalze der Aldehyd-sulfosäure sind in Wasser leicht löslich; von den Salzen der alkalischen Erden konnte das Bariumsalz gut kristallisiert erhalten werden.

Phenylhydrazon der Chinolin- α -aldehyd- β -sulfosäure.

Dieses wurde beim Zusammengeben äquivalenter Mengen von Aldehyd-sulfosäure und salzsaurem Phenylhydrazin in wässriger Lösung als voluminöser roter Niederschlag gewonnen, der sich bei 1-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade in prachtvolle rubinrote Kryställchen mit lebhaftem Flächenreflex umwandelte. Der Körper läßt sich nicht gut umkristallisieren, weil er in fast allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist.

Zur Analyse wurde deshalb ein sorgfältig dargestelltes und gut mit heißem Wasser ausgewaschenes Rohprodukt verwandt.

0.1859 g Sbst.: 22.1 ccm N (19°, 710 mm).

C₁₆H₁₃N₃SO₃. Ber. N 12.84. Gef. N 12.93.

Der Schmelzpunkt des Phenylhydrazons liegt über 270° und wurde nicht bestimmt. In doppelkohlensaurem Natrium löst es sich mit gelber Farbe auf und wird aus dieser Lösung durch Ansäuern wieder in roten Flocken ausgefällt. Die Verbindung zeigte die Bülow'sche Reaktion in ausgezeichneter Weise: Löst man eine Probe in konz. Schwefelsäure und fügt der roten Lösung einige Tropfen Eisenchloridlösung hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit prächtig tief blau.

Oxydation des chinolin- α -aldehyd- β -sulfosauren Calciums mit Silberoxyd:

Calciumsalz der Chinaldinsäure- β -sulfosäure (III.).

Da bei der Oxydation der freien Aldehyd-sulfosäure mit Silberoxyd fast immer kolloidale Lösungen entstanden, aus denen das Silbersalz der Chinaldinsäure- β -sulfosäure schwer zu gewinnen war, haben wir das Calciumsalz der Aldehyd-sulfosäure in wässriger Lösung mit Silberoxyd behandelt. 1 g Aldehyd-sulfosäure wurde durch Kochen ihrer wässrigen Lösung mit überschüssigem kohlensauren Calcium in

das Calciumsalz übergeführt. Die vom überschüssigen kohlensauren Calcium abfiltrierte Lösung wurde mit Silberoxyd (aus 3 g salpetersaurem Silber bereitet) 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Oxydation ist beendet, wenn das klare Filtrat einer durch Salzsäure-Zusatz vom Silber befreiten Probe beim Zugeben von ein paar Tropfen salzsaurem Phenylhydrazin völlig farblos bleibt¹⁾. Sobald dies der Fall ist, wird der noch heiße Inhalt des Kölbchens mit überschüssiger Salzsäure versetzt und tüchtig geschüttelt, bis die Flüssigkeit über dem Silberniederschlag klar geworden ist. Hierauf wird vom Silberniederschlag abfiltriert, letzterer einige Male mit Wasser ausgekocht und die vereinigten Filtrate alsdann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, bis kein Salzsäure-Geruch mehr wahrnehmbar ist.

Die wäßrige Lösung des Salzurückstandes reagiert stark sauer; sie enthält das saure Calciumsalz der Chinoldinsäure- β -sulfoäure. Durch Kochen mit überschüssigem, kohlensaurem Calcium wird letzteres in das neutrale Salz übergeführt, das aus dem Filtrat von kohlensaurem Calcium beim Eindampfen als weiße, krystallinische Masse erhalten wird. Ausbeute 1.1 g. Durch öfteres Umkrystallisieren aus Wasser wird die Verbindung rein erhalten. Sie krystallisiert beim langsamen Erkalten ihrer heiß gesättigten Lösung in prachtvoll ausgebildeten, großen, glasklaren Prismen, die oben und unten schräg abgestumpft sind. Diese Krystalle enthalten 4 Mol. Krystallwasser, das erst bei 150—160° im Vakuum völlig ausgetrieben wird.

0.2188 g lufttrockne Sbst.: 0.0440 g H₂O. — 0.1668 g wasserfreie Sbst.: 0.0762 g CaSO₄.

C₁₀H₅NSO₅Ca + 4H₂O. Ber. H₂O 19.83. Gef. H₂O 20.10.

C₁₀H₅NSO₅Ca. Ber. Ca 13.74. Gef. Ca 13.46.

Wird die konzentrierte heiße Lösung des neutralen Calciumsalzes mit Salzsäure im Überschuß versetzt, so krystallisiert beim Erkalten das saure Salz in haarfeinen, farblosen Nadelchen aus.

Chinolin- β -sulfoäure (IV.).

Diese Sulfoäure wurde — wie schon erwähnt — aus den letzten Mutterlaugen von der Chinolin- α -aldehyd- β -sulfoäure erhalten und zwar auf folgende Weise: Der Salzurückstand, der beim Verdampfen des Filtrates von dem mit Salzsäure ausgefallten Chlorkalium zurückblieb (siehe oben), wurde mit dem 10—15-fachen seines Gewichtes konz. Salzsäure 6 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 170° erhitzt. In der er-

¹⁾ Wenn nur Spuren von nicht vollständig oxydierter Aldehyd-sulfoäure vorhanden sind, entsteht eine Rotfärbung (Phenylhydrazon-Bildung!).

kalteten Röhre befand sich Druck (CO_2); der Röhreninhalt — eine braune Flüssigkeit — wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, bis kein Geruch nach Salzsäure mehr bemerkbar war. Der Verdampfungsrückstand, der die Chinolin- β -sulfosäure (durch Kohlensäure-Abspaltung aus der Chinaldinsäure- β -sulfosäure entstanden) enthält, wurde in wäßriger Lösung mit überschüssigem, kohlensaurem Barium gekocht, um die Sulfosäure in ihr Bariumsalz überzuführen. Aus dem eingeengten Filtrat von überschüssigem, kohlensaurem Barium schieden sich beim Erkalten feine, farblose Krystallnadelchen des Bariumsalzes der Chinolin- β -sulfosäure aus. Sie waren noch ziemlich stark gefärbt und wurden zur Reinigung öfters unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, bis eine Probe des Salzes, in wenig Wasser heiß gelöst, auf Zusatz von ein paar Tropfen Salzsäure (1 : 1) lange, haarfeine Nadeln der Chinolin- β -sulfosäure ausschied. Die so in Freiheit gesetzte Sulfosäure hatte meistens noch eine geringe Färbung, durch noch zweimaliges Umkrystallisieren aus wenig Wasser wurde sie fast rein weiß erhalten. In kaltem Wasser ist die Säure ziemlich leicht löslich. Sie enthält Krystallwasser, beim Trocknen bei 110° im Vakuum entweicht dieses. Die Säure erwies sich bei der Titration als einbasisch.

0.1613 g Sbst.: 0.3053 g CO_2 , 0.0525 g H_2O . — 0.1500 g Sbst.: 9.3 ccm N (24° , 723 mm). — 0.1504 g Sbst.: 0.1656 g BaSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_7\text{NSO}_3$. Ber. C 51.67, H 3.37, N 6.69, S 15.33.

Gef. » 51.64, » 3.64, » 6.75, » 15.12.

Titration: 0.1785 g Sbst. verbrauchten 8.26 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH.

Mol.-Gew. Ber. 209. Gef. 216.

Der Schmelzpunkt der Säure liegt über 270° . Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Von den Salzen der alkalischen Erden wurde das Bariumsalz gut krystallisiert erhalten. Dasselbe ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisiert daraus in feinen, farblosen Nadelchen, die Krystallwasser enthalten, das erst bei 120 — 130° im Hoch-Vakuum vollständig ausgetrieben werden konnte.

0.1948 g wasserfreie Sbst.: 0.0818 g BaSO_4 .

$(\text{C}_9\text{H}_6\text{NSO}_3)_2\text{Ba}$. Ber. Ba 24.88. Gef. Ba 24.73.

Für diese Arbeit erhielten wir Unterstützung von der Bayerischen Akademie der Wissenschaften aus Mitteln der Königs-Stiftung zum Adolf-von-Baeyer-Jubiläum, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen möchten.