

## Über Oxychinolinsulfonsäuren.

von

E. Lippmann und F. Fleissner.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. E. Lippmann  
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. October 1889.)

Nachdem die Darstellung dieser Sulfonsäuren nur durch Verschmelzen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -chinolindisulfonsaurem Kalium mit Alkalien erreicht worden war,<sup>1</sup> erschien es wahrscheinlich, dass durch direkte Behandlung des *o*-Oxychinolins mit Schwefelsäure isomere Sulfonsäuren entstünden, was durch nachfolgende Mittheilung bestätigt wird. Das Verhalten dieser Verbindungen gegen Alkalien und Oxydationsmittel soll Gegenstand einer später mitzutheilenden Untersuchung bilden.

*o*-Oxychinolinmonosulfonsäure. Dieselbe entsteht in ansehnlicher Menge beim längeren Erhitzen des Phenols mit englischer Schwefelsäure. In vortheilhafter Weise wurde, wie folgt, operirt:

1 Theil *o*-Oxychinolin wird mit 3 Theilen Vitriolöl circa drei Stunden in Einschmelzröhren auf 180° C. erhitzt. Der Röhreninhalt stellt nach dem Erkalten eine klare, schwach braun gefärbte, syrupdicke Flüssigkeit vor, die beim Öffnen der Röhren nur wenig SO<sub>2</sub> verliert. Die mit Wasser verdünnte klare Lösung scheidet, an einen kühlen Ort gestellt, nach einiger Zeit den grössten Theil der gebildeten Sulfonsäure krystallinisch aus. Bei gut geleiteter Operation darf die Mutterlauge mit Ammon nur einen geringfügigen Niederschlag geben. Die so erhaltene Sulfonsäure ist noch schwach braun gefärbt, wird durch Umkrystallisiren aus HCl-hältigem Wasser, Kochen mit wenig Zinnchlorür Entzinnen

---

<sup>1</sup> La Coste, Valeur Ber. 10 und 20.

mittelst Schwefelwasserstoff entfärbt und vollkommen rein in kleinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln erhalten, die bei langsamem Ausfällen beträchtliche Grösse erreichen können. Dieselben sind in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heisser, wie in concentrirter Salzsäure leicht löslich. Die Vermuthung, dass hier ein Chlorhydrat vorliege, hat sich nicht bestätigt. Alkohol löst nur wenig Säure, Äther nichts. Die wässrige Lösung der Säure reagirt stark sauer, gibt mit verdünnter Eisenchloridlösung eine grüne Färbung, mit essigsaurem Blei eine in Wasser schwer lösliche krystallinische Fällung, während Silber wie Quecksilbersalz in Wasser löslich erscheinen. Im zugeschmolzenen Capillarrohr schmilzt diese Säure unter Zersetzung bei 275° C. zu einer dicken, gelb gefärbten Flüssigkeit. Die Sulfonsäure enthält stets  $1\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser, wovon 1 Molekül bei 110° C. unter Verwitterung entweicht, während die Verflüchtigung des noch restirenden  $\frac{1}{2}$  Moleküls erst bei 130° C. beobachtet wurde. 0·5014 g lufttrockene Säure verloren bei 110° C. 0·038 g H<sub>2</sub>O. = 7·57% die Verbindung C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NOSO<sub>3</sub>H +  $1\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O verlangt für den Verlust von 1 Molekül H<sub>2</sub>O 7·14%. 0·6006 g derselben Substanz verloren auf 130° erhitzt 0·0642 g H<sub>2</sub>O.

Gefunden	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NOSO <sub>3</sub> H + $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O = 10·68	10·71

- I. 0·301 g der bei 110° C. getrockneten Substanz gaben nach Carius mit Salpetersäure von der Dichte 1·53 bei 200° C. erhitzt etc. mit Chlorbaryum gefällt, 0·2982 g Baryumsulfat.
- II. 0·1644 g der bei 110° C. getrockneten Substanz lieferten mit Kupferoxydasbest verbrannt, 0·279 g CO<sub>2</sub> und 0·059 g H<sub>2</sub>O.
- III. 0·1826 g derselben Substanz gaben 0·3103 g CO<sub>2</sub> und 0·0566 g H<sub>2</sub>O.

	Gefunden			Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NOSO <sub>3</sub> H + $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O
	I.	II.	III.	
S . . . . .	13·6	—	—	13·67
C . . . . .	—	46·28	46·34	46·15
H . . . . .	—	3·98	3·38	3·31

0·204 *g* der lufttrockenen krystallwasserhaltigen Substanz wurden verbrannt und gaben 0·3190 *g* CO<sub>2</sub> und 0·0777 *g* H<sub>2</sub>O.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NOSO <sub>3</sub> H+1½H <sub>2</sub> O
C . . . . .	42·64	42·85
H . . . . .	4·23	4·0

0·642 *g* der bei 110° C. getrockneten Säure verloren bei 130° C. 0·0215 *g* H<sub>2</sub>O. Die Säure zeigt unzersetzten Habitus.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NOSO <sub>3</sub> H+½H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O . . . . .	3·34	3·84

Kaliumsalz. Die in Wasser suspendirte Säure wird mit Kalilauge neutralisirt, eingedampft das Kalisalz mit Alkohol gefällt und aus Wasser umkrystallisirt. Schwach rosenroth gefärbte, glänzende Blättchen, die in Wasser leicht, in Alkohol unlöslich sind. Die Lösung dieses Salzes mit einer Kupfervitriollösung versetzt, liefert einen grünen, körnig krystallinischen, mit Sublimat einen gelben, krystallinischen Niederschlag.

0·4032 *g* des bei 120° C. getrockneten Salzes lieferten mit Schwefelsäure im Platintiegel benetzt, geglüht, 0·1315 neutrales Kaliumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NOSO <sub>3</sub> Ka
Ka . . . . .	14·62	14·83

Silbersalz. Das vorher beschriebene Kaliumsalz wurde in H<sub>2</sub>O gelöst, mit Silbernitrat versetzt, man erhält einen feinen krystallinischen Niederschlag, der sich beim Erwärmen rasch absetzt, ohne reducirt zu werden.

0·5057 *g* liessen beim Glühen 0·1663 *g* metallisches Silber zurück.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NOSO <sub>3</sub> Ag
Ag . . . . .	32·88	32·53

Baryumsalz. Die mit überschüssigem Baryumcarbonat gekochte Säure wurde heiss filtrirt, wo dann das Salz in schwach rosenrothgefärbten, in kaltem Wasser schwerlöslichen Kryställchen ausgeschieden wird.

0·2322 *g* des bei 110° C. getrockneten Salzes gaben mit Schwefelsäure befeuchtet, geglüht, 0·0923 *g* schwefelsaures Baryum.

	Berechnet für
Gefunden	$C_9H_6NOSO_3$
Ba . . . 23·37	} Ba
	$C_9H_6NOSO_3$
	} 23·41

### *o*-Oxychinolindisulfosäure.

Diese Säure bildet sich in geringerer Menge bei der Darstellung der Monosulfosäure. Zweckmässig gelangt man auf folgende Weise zum Ziele:

25 *g* *o*-Oxychinolin werden mit 75 *g* Vitriolöl und 30 *g* wasserfreier Phosphorsäure fünf Stunden auf 200° erhitzt. Beim Öffnen der Röhren entweicht etwas schwefelige Säure, der Inhalt derselben wird, nachdem sich beim Verdünnen mit Wasser nichts ausscheidet, mit Kalkmilch neutralisirt, der gefällte Gyps und das Calciumphosphat mit genügenden Wassermengen ausgewaschen, die Filtrate wurden, nachdem dieselben am Wasserbade eingengt waren, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, vom ausgeschiedenen Gyps getrennt, und das Filtrat hievon möglichst concentrirt. Der sich hiebei ergebende Rückstand wird mit Weingeist extrahirt, filtrirt, und vorsichtig mit einer alkoholischen Kalilösung gefällt, und der sich sofort ausscheidende Niederschlag des sauren oxychinolindisulfosauren Kaliums abgesaugt, mit Weingeist gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise in kaltem Wasser schwer, dagegen in heissem leicht lösliche, weisse Kryställchen, von denen Alkohol nichts aufnimmt, deren wässrige Lösung schwach gelb gefärbt erscheint, saure Reaction zeigt, mit Eisenchlorid sich grün färbt. Silbernitrat fällt nur die concentrirte Lösung weiss, während schwefelsaures Kupfer einen feinen, in kaltem Wasser, wie in

verdünnter Schwefelsäure schwer löslichen, in Nadeln krystallisirenden grünen Niederschlag hervorruft. Die durch essigsäures Blei entstandene Fällung ist gelb und zeigt ebenfalls krystallinische Structur. Chlorbaryum, wie Chlorcalcium fallen eigeibe krystallinische Niederschläge, die in kaltem Wasser schwer löslich, sich beim Zusatz von Baryt oder Kalkhydrat leicht lösen.

I. 0·5558 *g* des bei 120° C. getrockneten Kalisalzes gaben mit Schwefelsäure befeuchtet 0·1578 *g* Kaliumsulfat.

II. 0·506 *g* gaben nach Carius mit Salpetersäure oxydirt, mit BaCl<sub>2</sub> gefällt etc. 0·6636 *g* Baryumsulfat.

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> NO $\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_3\text{Ka} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right.$
Ka . . . 11·07	—	11·37
S . . . —	18·0	18·66

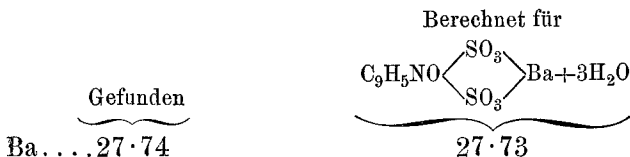
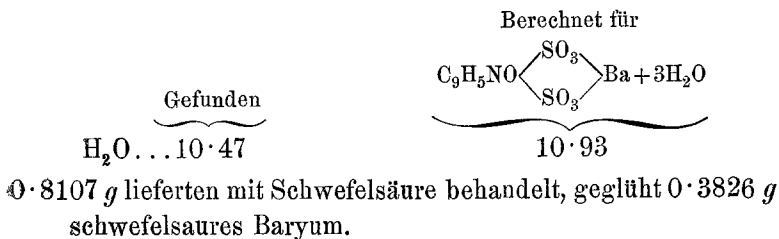
Basisches Kaliumsalz. Das in wenig H<sub>2</sub>O suspendirte saure Kaliumsalz wird vorsichtig mit verdünnter Kalilauge neutralisirt, wobei allmälige Lösung desselben eintritt, die von einem Farbenwechsel der Flüssigkeit begleitet ist. Die nun concentrirte Lösung liefert mit Alkohol gefällt weisse, körnige, in Wasser zerfliessliche, in Weingeist sehr schwer lösliche Krystalle. Die wässrige, neutral reagirende Lösung wird durch salpetersaures Silber gelatinös gefällt. Bleizucker, Kupfervitriol und Sublimat fallen nicht die verdünnte Lösung, während BaCl<sub>2</sub> in concentrirter Lösung ein weisses, krystallinisches Präcipitat hervorbringt.

0·3248 *g* getrockneter Substanz gaben mit Schwefelsäure befeuchtet etc. 0·204 *g* Kaliumsulfat.

Gefunden	Berechnet für
Ka . . . . 28·15	C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> KaON $\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_3\text{Ka} \\ \text{SO}_3\text{Ka} \end{array} \right.$
	27·92

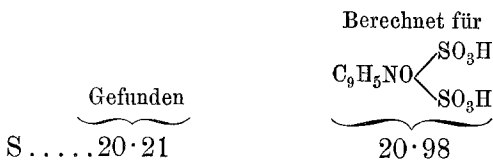
Baryumsalz. Dasselbe wird aus dem saueren Kaliumsalz durch Fällen mit Baryumchlorid, Absaugen etc. erhalten und stellt eine gelbe, krystallinische Masse vor.

0·928 *g* verloren bei 130° C. 0·0972 *g* H<sub>2</sub>O.



Fällt man eine Lösung des basischen Kaliumsalzes mit Chlorbaryum, so entsteht ein weisser, sehr schwer in Wasser löslicher Niederschlag, der wahrscheinlich die Zusammensetzung eines basischen Salzes zeigt.

Oxychinolindisulfonsäure. Dieselbe wird als weisse, hyroscopische, krystallinische Masse erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung des Baryumsalzes mit der hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure ausfällt, das eingeeengte Filtrat mit Alkoholäther versetzt, und den so erhaltenen abgesaugten Niederschlag trocknet. Die Säure zersetzt sich bei 200° C. 0·3744 g gaben nach Carius mit NO<sub>3</sub>H oxydirt, mit Chlorbaryum gefällt 0·5510 g BaSO<sub>4</sub>.



Basisches Kupfersalz. Hellgrüner, krystallinischer Niederschlag, in kaltem H<sub>2</sub>O schwer löslich, entsteht durch Fällen des Kaliumsalzes mit Kupfervitriollösung.

0·4738 g verloren bei 110° C. 0·0891 g H<sub>2</sub>O.



<sup>1</sup> cu = 31·75.

804 E. Lippmann u. F. Fleissner, Oxychinolinsulfonsäuren.

0·223 *g* wasserfreier Substanz lieferten gegläht 0·0663 *g*  
Kupferoxyd.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_4CuONCu(SO_3)_2$
Cu . . . .	23·73	23·92

---

Diese durch die Ferien unterbrochene Untersuchung, sowie die Darstellung analoger Verbindungen des *p*-Oxychinolins soll fortgesetzt werden.

---