Um zu einem dem phenolkohlensauren Natrium analog constituirten phenolschwefligsauren Natrium zu kommen, ist demnach das Ueberleiten von Schwefeldioxyd über Phenolnatrium unbrauchbar. Vielleicht dürfte Thionylchlorid mit Phenol oder Phenolnatrium unter gewissen Bedingungen den Diphenylester der symmetrischen schwefligen Säure liefern, der in der Kälte mit Kalihydrat analog dem Diäthylester (Warlitz¹⁾), Ann. Chem. 143, 75) das dem phenolkohlensauren Natrium entsprechende schwefligsaure Salz zu erzeugen vermöchte (unter Phenol-, resp. Alkoholabspaltung).

Zürich, Universitätslaboratorium, Abth. Prof. V. Merz.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXXXII. ana-Chlorchinolin²⁾;

von

Ad. Claus und K. Junghanns.³⁾

Dass bei der nach Skraup ausgeführten Behandlung von m-Chloranilin die beiden metaständigen Chlorchinoline neben einander entstehen, ist zuerst von La Coste⁴⁾ festgestellt worden, der auch die Trennung beider durch Darstellung der doppeltchromsauren Salze als die einfachste und bequemste erkannte. Später hat Freydl⁵⁾ die Untersuchungen La Coste's wiederholt und das ana-Chlorchinolin auch aus dem von Claus und Kramer⁶⁾ zuerst dargestellten ana-Nitrochinolin über die Amido- und Diazo-Verbindung hergestellt, schliesslich aber offenbar seine Präparate verwechselt und die aus dem meta-Chlorchinolin erhaltenen Derivate dem ana-Chlorchinolin und umgekehrt (siehe folgende Abhandlung) zugeschrieben.

¹⁾ Derjenige der unsymmetrischen: R. Otto, Ber. 19, 1832.

²⁾ Fortsetzung von dies. Journ. [2] 48, 135.

³⁾ Karl Junghanns, Inaug.-Dissertation. Freiburg i. B. 1890.

⁴⁾ Ber. 18, 2940.

⁵⁾ Wien. Mon. 8, 583.

⁶⁾ Ber. 18, 1246.

Betreffs eingehenderer Angaben über die Darstellung der beiden Chlorchinoline aus m-Chloranilin sei auf die Dissertation von Junghanns S. 10ff. verwiesen. Wird das von anderen Verunreinigungen befreite Gemisch der zwei m-Chlorchinoline in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die kochende Lösung mit der entsprechenden Menge einer concentrirten Kaliumdichromat-Lösung versetzt, so scheidet sich in der kochend heissen Flüssigkeit innerhalb weniger Augenblicke in Form von langen, orangegelben Nadeln eine Krystallisation aus, welche, wenn sie sofort aus der heissen Lösung abfiltrirt wird, das ganz reine:

Bichromat des ana-Chlorchinolines repräsentirt. Beim Erhitzen beginnen diese auch in kochendem Wasser sehr schwer löslichen Krystalle gegen 172° — 173° Zersetzung zu erleiden und zu erweichen, aber erst bei 178° sind sie unter lebhafter Zersetzung vollständig geschmolzen.

Aus dem erkaltenden Filtrat scheidet sich eine zweite Krystallisation ab, die einen niedrigeren Schmelzpunkt, in der Regel, wenn man bis zur vollständigen Erkaltung mit dem Sammeln dieser Krystalle gewartet hat, von 146° — 151° zeigt. Voraussichtlich ist das von La Coste beschriebene Salz, für welches er den Schmelzp. 165° angegeben hat, ein Gemenge dieser beiden Krystallisationen gewesen, insofern La Coste dasselbe auf einmal und erst aus der erkalteten Lösung gewonnen hat. Aus solchen niedriger schmelzenden Gemengen gewinnt man leicht durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser das reine bei 178° schmelzende ana-Chlorchinolinbichromat.

Die verschiedenen Mutterlaugen werden am besten vereinigt und liefern, nachdem sie zur gehörigen Concentration eingedampft sind, eine aus kleinen, hellgelben, meist zu Klumpen vereinigten Nadelchen bestehende Krystallisation, welche bei 109° , resp. 110° — 111° schmilzt. Dieses Präparat ist jedoch durchaus noch nicht, wie man früher glaubte, reines meta-Chlorchinolinbichromat, sondern enthält daneben bemerkenswerthe Mengen des ana-Chlorchinolinsalzes. Ueber die weitere Verarbeitung dieses Produktes siehe den w. u. folgenden Aufsatz „Ueber meta-Chlorchinolin.“

Das ana-Chlorchinolin bildet im reinen Zustand eine schneeweiße, strahlig-krystallinische Masse oder auch einzelne ausgebildete, farblose, prismatische Krystalle, schmilzt in beiden Formen bei 31° zu einem farblosen, eigenthümlich aromatisch riechenden Oel und siedet constant bei 268° . — In heissem Wasser ist es wenig, in kaltem Wasser fast gar nicht löslich, wird aber von Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. leicht gelöst.

Platindoppelsalz des ana-Chlorchinolins:

Versetzt man eine Auflösung von ana-Chlorchinolin in verdünnter Salzsäure mit etwa dem gleichen Volum Alkohol und erwärmt auf Wasserbadtemperatur, so entsteht auf Zusatz von Platinchlorid in der Wärme kein Niederschlag. Beim Erkalten aber krystallisirt das Platinat in prächtigen, orangegelben, glänzenden Nadeln und Säulchen aus. Dieselben lassen sich aus verdünnter Salzsäure, besser aus alkoholischer Salzsäure unverändert umkrystallisiren und vertragen auch das Kochen mit Wasser. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen zersetzen sie sich bei 253° . — Sie enthalten kein Krystallwasser.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	26,4	26,25 %.

Silbernitrats-ana-Chlorchinolin: $(\text{C}_9\text{H}_6\overset{5}{\text{ClN}})_2\cdot\text{AgNO}_3$. Diese Verbindung entsteht, wenn man eine Auflösung von ana-Chlorchinolin in Alkohol mit der genügenden Menge einer Lösung von salpetersaurem Silber in Wasser versetzt; nach kurzer Zeit krystallisirt sie in Form farbloser, glänzender, platter Nadeln und Säulen aus, die in Wasser und verdünntem Alkohol löslich, in absolutem Alkohol unlöslich sind. In feuchtem Zustand namentlich färben sich die Krystalle am Licht braun; sie schmelzen bei 154° .

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	21,73	21,69 %.

Die Vereinigung der beiden Componenten zu dieser Verbindung erfolgt leicht und ist nach zweistündigem Erhitzen auf

80°–100° eine vollständige. Aus der wässrigen Auflösung der Reaktionsmasse krystallisirt das reine Jodmethylat in prachtvollen, intensiv schwefelgelben, glänzenden, durchsichtigen Nadeln, oder auch in massigeren Balken und Platten, die dann aber nicht mehr durchsichtig sind und auch keinen Glanz besitzen. — Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser und schmelzen gegen 250° unter Zersetzung.

Berechnet:
J 41,57

Gefunden:
41,31 %.

ana-Chlorchinolinchlormethylat: $C_9H_6ClN \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$.

Durch Umlagerung mit Chlorsilber aus dem Jodmethylat dargestellt, krystallisirt aus der wässrigen Lösung in durchsichtigen, gelblich gefärbten, glasglänzenden, derben Nadeln, die wasserfrei sind und gegen 213° unter Zersetzung schmelzen.

Berechnet:
Cl 16,58

Gefunden:
16,7 %.

Chloroplatinat des Chlormethylates:

Scheidet sich aus der wässrigen wie aus der alkoholischen Lösung des ana-Chlorchinolinchlormethylates auf Zusatz von Platinchloridlösung allmählich in Form von prachtvollen, goldgelben, glänzenden Krystallblättchen ab, die zu einer dichteren Masse zusammengepresst einen bräunlichen Bronzeglantz annehmen. — Dieselben werden von heissem Wasser zersetzt; sie schmelzen unter Zersetzung bei 238°.

Berechnet:
Pt 25,44

Gefunden:
25,35 %.

o-Nitro-ana-chlorchinolin:

Beim Eintragen von 1 Gewichtstheil ana-Chlorchinolin in das sechsfache Gewicht eines mit Eis gekühlten Gemisches

aus je gleichen Gewichtsmengen rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) und Schwefelsäurehydrat verläuft die Nitrirung ruhig und glatt, und man erhält nach mehrstündigem Stehen der Reactionsmasse in Zimmertemperatur beim Eintragen derselben in Eiswasser nahezu in quantitativer Ausbeute das o-Nitroderivat in Form eines vollkommen weissen, flockigen Niederschlages ausgeschieden. Freilich entsteht nicht nur unter diesen Umständen immer, sondern auch unter allen anderen von uns versuchten Nitirungsverhältnissen stets noch ein zweites Produkt, das nicht durch Wasser aus den Säurelösungen fällbar ist, sondern erst beim Neutralisiren derselben ausfällt; allein die Menge dieses zweiten Produktes ist stets nur so unbedeutend, dass wir bei der Nitrirung von im Ganzen etwa 100 Grm. ana-Chlorchinolin im Ganzen Alles in Allem noch nicht 1 Grm. dieses zweiten Nitirungsproduktes erhalten haben.

Die durch Wasser aus den sauren Nitirungsflüssigkeiten ausgeschiedene Masse liefert durch einmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist sofort das o-Nitro-ana-chlorchinolin rein in Form von farblosen, glasglänzenden, durchsichtigen Prismen und Säulen, welche bei 184° schmelzen. — Diese Krystalle sind in Alkohol, Aether, Chloroform sehr leicht löslich, von Wasser werden sie dagegen nicht und auch von verdünnten Säuren kaum aufgenommen. In concentrirten Säuren sind sie dagegen reichlich löslich. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	17,02	17,36 %
Ba	13,42	14,21 „ .

Durch Aufnahme der Nitrogruppe hat die Verbindung ihre basischen Eigenschaften so weit eingebüsst, dass sie sich nicht mehr mit Jodmethyl, auch nicht beim Erhitzen auf 140° — 150° , zu verbinden vermag.

Das Platindoppelsalz: $(C_9H_5(\overset{2}{NO_2})\overset{5}{Cl}N.HCl)_2.PtCl_4$ darzustellen, dagegen gelingt, wenn man das Nitrochlorchinolin in einem Ueberschuss von concentrirter, mit etwas Alkohol versetzter Salzsäure auflöst und diese Lösung mit concentrirter Platinchloridsolution versetzt. Das Platindoppelsalz scheidet sich dann in schönen orangeröthen, glas-

glänzenden, prismatischen und säulenförmigen Krystallen aus, die jedoch gegen Wasser sehr unbeständig sind und schon durch verdünnte Salzsäure dissociirt werden. — Beim Erhitzen schmelzen sie unter Zersetzung gegen 221°.

Berechnet:
Pt 23,53

Gefunden:
23,89 %.

o-Amido-ana-chlorchinolin:

Zur Darstellung dieser Verbindung werden 5 Grm. des Nitroproduktes zunächst für sich in etwas concentrirter Salzsäure gelöst. Diese klare Lösung wird sodann allmählich und unter fortwährendem Umschütteln in eine Lösung von 35—40 Grm. Zinnchlorür in 200—250 Grm. 20procent. Salzsäure, die auf einem Dampfbad angewärmt ist, eingetragen. Die sofort blutroth gewordene Flüssigkeit erwärmt sich, sobald die Reduction einmal begonnen hat, von selbst weiter und deshalb muss der Kolben ab und zu von dem Wasserbad entfernt werden. Zuletzt erwärmt man wieder so lange, bis die dunkelrothe Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. Stellt man diese Lösung dann kalt, so krystallisirt das Zinndoppelsalz der entstandenen Amidoverbindung fast quantitativ in Form von gelbrothen Krystallen aus, sodass es sich nicht lohnt, die von den letzteren getrennte Mutterlauge weiter zu verarbeiten.

Diese Krystalle des Zinndoppelsalzes zeigen keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich gegen 198°, ohne zu schmelzen. Dieselben werden am besten durch Erwärmen mit Alkali zersetzt, und das dadurch freigemachte Amidochlorchinolin wird mit Wasserdampf übergetrieben, was im Gegensatz zu der entsprechenden Nitroverbindung, die nur schwer mit Wasserdampf übergeht, mit Leichtigkeit vor sich geht. —

Nach weiterem Reinigen durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das o-Amido-ana-chlorchinolin in Form farbloser, leicht einen Stich ins Gelbliche annehmenden, glänzenden Nadeln, welche constant bei 69° schmelzen. Dieselben sind

in Wasser nur sehr wenig, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. löslich. In nicht zu verdünnten Säuren lösen sie sich leicht; die Lösung in Salzsäure ist intensiv roth. Die Base sublimirt leicht und unverändert zu feinen Nadelchen, die, wenn nicht sehr vorsichtig erhitzt wird, bald etwa bei 70° zu einem farblosen, strahlig krystallinisch erstarrenden Oel schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	19,88	19,71 %.

Das salzsaure Salz: $C_9H_5(NH_2)^2(CIN)^5.HCl$, erhält man, wenn die Auflösung der Base in concentrirter Salzsäure unter dem Exsiccator über Aetzkalk eindunstet. Das Salz krystallisirt dabei in gelblichen, wohlausgebildeten, derben Formen heraus, deren analytische Bestimmung die oben angeführte Zusammensetzung des Salzes mit einem Molekül Salzsäure constatiren liess.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	16,51	16,14 %.

Das eigentliche neutrale Salz mit zwei Molekülen Salzsäure zu erhalten, ist — wie das übrigens auch schon für mehrere analoge Fälle bekannt ist — uns auch in diesem Falle nicht gelungen. — Erwähnenswerth ist ausserdem noch, dass dieses Salz beim Zusammenkommen mit Wasser oder Alkohol sofort Dissociation, unter Abscheidung der freien Base im ersteren Falle, erleidet, sodass in dieser Beziehung das ana-Chlorchinolin durch den Eintritt des Amidorestes in die o-Stellung jedenfalls in seinen basischen Eigenschaften, soweit sie sich durch die Beständigkeit der Salze zu erkennen geben, verloren hat. Die trocknen Krystalle des salzsauren Salzes schmelzen bei 115°—116°.

Das Platindoppelsalz: $(C_9H_5(NH_2)^2(CIN)^5.HCl)_2.PtCl_4$, scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zu der Auflösung der Base in alkoholischer Salzsäure in Form schöner, glänzender, orangegelber Nadeln aus, welche unter Zersetzung bei 160° schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	25,37	25,57 %.

Die Darstellung der vorstehend beschriebenen Amido-
verbindung war besonders insofern von Wichtigkeit und
Interesse, als von ihr aus durch Einführung von Chlor an die
Stelle des Amidorestes die Ortsbestimmung für die in das
ana-Chlorchinolin eingetretene Nitrogruppe am bequemsten
und einfachsten zu erwarten war. — In der That verlaufen
die zur Erreichung dieses Zieles erforderlichen Reactionen,
die Diazotirung des Aminrestes und die Umsetzung des er-
haltenen Diazochlorids mit Kupferchlorür, nach den üblichen
Vorschriften durchaus normal und glatt; und wenn man nach
Beendigung der Stickstoffentwicklung die aus der Sand-
meyer'schen Umlagerung hervorgegangene Reactionsflüssig-
keit mit Alkali übersättigt hat und sodann der Destillation
mit Wasserdampf unterwirft, so erhält man das entstandene
Dichlorchinolin als leicht übergehendes Produkt bereits
so rein, dass nach einmaligem Umkrystallisiren die langen,
farblosen, seideglänzenden Nadeln alle Eigenschaften des

o-ana-Dichlorchinolins¹⁾ auf das Zweifelloseste er-
kennen lassen. Den Schmelzpunkt fanden wir in voller Ueber-
einstimmung mit dem des von uns synthetisch auch aus dem
(2.5) Dichloranilin dargestellten Präparates zu 93,5°.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	35,82	36,07 %.

Wir haben ausserdem aus diesem Dichlorchinolin zur
weiteren Definition auch noch das

Platindoppelsalz: $(C_9H_5ClClN.HCl)_2.PtCl_4$ dargestellt.
— Dasselbe bildet durchsichtige, orangegelbe, glänzende Kry-
stallnadeln, die aus nicht zu verdünnter Salzsäure, besser aus
alkoholischer Salzsäure unverändert umkrystallisirt werden
können, dagegen beim Zusammenkommen mit Wasser sofort
Dissociation erleiden. Sie schmelzen bei 244° unter Zer-
setzung. — Die Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	24,14	24,43 %.

¹⁾ Vergl. Claus u. Schöller, dies. Journ. [2] 48, 147. — Somit
wäre für dieses o-ana-Dichlorchinolin durch Aufbau nach allen
drei möglichen Methoden: nämlich aus dem o-Chlorchinolin, wie
aus dem ana-Chlorchinolin je durch Einführung des zweiten
Chloratomes und aus dem Amido-p-dichlorbenzol durch directe
Synthese der Stellungsnachweis in vollkommenster Weise geliefert.

Wie oben bereits hervorgehoben, haben wir beim Nitriren des bei 31° schmelzenden ana-Chlorchinolins — einerlei in welcher Weise der Nitrirungsprocess¹⁾ zur Ausführung gebracht wurde — neben diesem o-Nitroderivat immer, freilich nur in sehr geringer Menge noch ein zweites Nitrirungsprodukt erhalten. Wenn wir uns nun auch vorher durch besondere Versuche, sowohl Zerlegen der freien Base selbst durch fractionirtes Auffangen beim Uebertreiben mit Wasserdampf in mehrere Fractionen, wie auch fractionirtes Fällern, resp. Krystallisiren des Platindoppelsalzes und vergleichendes Untersuchen aller der einzelnen verschiedenen Fractionen, von der Einheitlichkeit und Reinheit unseres Ausgangsmaterials überzeugt hatten, — so schien es uns doch wünschenswerth, auch noch positiv und direct nachzuweisen, dass auch dieses zweite Nitroprodukt wirklich ein Abkömmling des ana-Chlorchinolins ist und nicht am Ende doch dem Vorhandensein einer geringen Menge einer nicht einfach aus dem ana-Chlorchinolin zu entfernenden Beimengung seine Entstehung verdanken möchte. Da, wie gesagt, auch die aus allen den verschiedenen Versuchen gesammelte Menge des zweiten, nicht durch Wasser aus der sauren Lösung fällbaren Nitroproduktes noch nicht 1 Grm. betrug, so konnte an eine eingehende Untersuchung, directe Ortsbestimmung u. s. w. dieses Präparates selbst nicht gedacht werden und wir haben uns daher, um den angegebenen Zweck zu erreichen, derart geholfen, dass wir aus dem reinen, bei 184° schmelzenden o-Nitro-ana-chlorchinolin durch Eliminiren der Nitrogruppe, d. h. durch Austausch derselben gegen Wasserstoff (auf dem gewöhnlichen Weg über die Amido- und die Diazo-Verbindung) zunächst das ana-Chlorchinolin regenerirt und dieses, nun offenbar einer etwaigen Verunreinigung entledigte Präparat von Neuem der Untersuchung, speciell der Nitrirung unterworfen haben. — Dazu sei zunächst bemerkt, dass diese Entnitrirung im Ganzen ohne Schwierigkeit glatt und mit zufriedenstellendem Erfolg nach den gewöhnlichen Vorschriften auszuführen ist. Das auf diese Weise regenerirte Chlorchinolin besitzt alle die oben angeführten

¹⁾ Vergl. K. Junghanns, Inaug.-Dissertat. Freiburg i. B. 1890. S. 29.

Eigenschaften des ana-Chlorchinolins genau ohne den geringsten Unterschied. Es schmilzt bei 31° , siedet bei 268° und liefert beim Nitriren in vorzüglicher, nahezu quantitativer Ausbeute das nämliche, auf Zusatz von Wasser aus der sauren Lösung ausfallende o-Nitro-ana-chlorchinolin, welches durch den Schmelzp. 184° scharf charakterisirt ist. Aus der von diesem Produkt abfiltrirten Mutterlauge, aus der durch weiteren Zusatz von Eiswasser nichts mehr ausgeschieden werden kann, entstand jedoch durch Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaction auch diesmal wieder unverkennbar eine Fällung, die allerdings so ausserordentlich gering war, dass sie beim Versuch ihrer Isolirung, resp. Reinigung geradezu verschwand.

Das zweite Nitrirungsprodukt, wir bezeichnen es vor der Hand mit II, das also erst beim Uebersättigen der sauren Lösungen mit Alkali als schwach gelblicher, flockiger Niederschlag ausfällt, wird durch wiederholtes Waschen mit kaltem Wasser und alsdann durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigt. Man erhält es so in Form dünner, fast farbloser Nadeln, die bei 128° schmelzen und auch nach weiterem Umkrystallisiren, resp. nach dem Sublimiren diesen Schmelzpunkt nicht ändern. Sie scheinen in heissem Wasser viel löslicher, als die Krystalle des o-Nitro-ana-chinolins und lösen sich auch etwa in der 60—70fachen Menge Wasser von mittlerer Temperatur. — Wir haben bisher nur eine Chlorbestimmung ausgeführt mit folgendem Erfolg:

	Berechnet für $C_9H_5(NO_2)ClN$:	Gefunden:
Cl	17,02	16,72 %.

Mit Jodmethyl vereinigt sich dieses Nitroderivat nicht, wenigstens nicht beim Erhitzen auf 150° . — Mit Platinchlorid bildet es ein schön krystallisirendes, orangegelbes Doppelsalz; doch haben wir auch in dieser Hinsicht von weiteren Untersuchungen abgesehen, um die wenigen Cntgrm. unseres Präparates für spätere, sich etwa darbietende Vergleichen aufbewahren zu können.

ana-Chlorchinolin-o-sulfonsäure:

Die Sulfonirung des ana-Chlorchinolins erfolgt im Allgemeinen nur recht schwer, und eine 40% Anhydrid enthaltende rauchende Schwefelsäure z. B. sulfonirt bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie gar nicht, beim Erhitzen auf 100° nur höchst langsam und unvollkommen. Erst beim Erhitzen auf 150°—180° erfolgt die Sulfonirung quantitativ; und als beste Vorschrift können wir es nach unseren Erfahrungen empfehlen, 1 Thl. ana-Chlorchinolin mit dem fünffachen Gewicht 30% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure 10 Stunden lang im Oelbad auf 150° zu erhitzen. Trägt man nach dem Erkalten die Reaktionsflüssigkeit in das 8—10fache Volumen kaltes Wasser ein, so scheidet sich alsbald in guter Ausbeute die gebildete Sulfonsäure in Form perlmutterglänzender, meist gelbgefärbter Krystallplättchen aus. Aus der Mutterlauge werden durch Neutralisiren mit Baryt in Form eines ziemlich leicht löslichen Baryumsalzes nur noch geringe Mengen einer Sulfonsäure gewonnen, die von Hrn. Junghanns anfangs für eine zweite Sulfonsäure gehalten worden ist, die sich aber bei der genaueren Untersuchung zweifellos als dieselbe Säure, wie die zuerst herauskrystallisirte, ergeben hat; sodass beim Sulfoniren des ana-Chlorchinolins in der That nur das eine Produkt entsteht, welches, wie im Folgenden gezeigt werden wird, als die ana-Chlorchinolin-o-sulfonsäure definirt ist.

Diese Säure wird nach dem Reinigen durch Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Wasser in farblosen, glänzenden, plattenförmigen Krystallen, oft sehr schön ausgebildeten rhombischen Tafeln, erhalten. Dieselben enthalten kein Krystallwasser und erleiden beim Erhitzen erst gegen 350° Zersetzung, ohne vorher zu schmelzen. In absolutem Alkohol und Aether sind sie unlöslich, in kaltem Wasser lösen

sie sich nur sehr wenig und sind auch in heissem Wasser nicht gerade sehr leicht löslich. — Chlor- und Schwefelbestimmung ergaben:

	Berechnet:	Gefunden:
S	13,14	13,50 %—13,22 %
Cl	14,57	14,44 %.

Um in dieser Chlorchinolinsulfonsäure durch Ueberführen derselben in die entsprechende Hydrochinolinsulfonsäure die Ortsbestimmung für die Sulfongruppe auszuführen, werden 5 Grm. der Säure in 60—70 Grm. rauchender Salzsäure aufgelöst und diese Lösung unter wiederholt erneutem Zusatz von granulirtem Zinn einen Tag lang auf dem Wasserbad so erhitzt, dass eine ununterbrochene Entwicklung von Wasserstoff stattfindet. Nach beendigter Reaction wird das Zinn am besten durch Schwefelwasserstoff aus der Lösung entfernt und das Filtrat vom Schwefelzinn zur Trockne gebracht. Krystallisirt man den Rückstand aus Wasser um, so erhält man zunächst eine rothe Krystallmasse, aus der man am bequemsten durch Reinigen über das Ammoniaksalz die farblose Säure in Form perlmutterglänzender Schüppchen erhalten kann. Betrachtet man die Zerlegung des Ammoniaksalzes durch verdünnte Salzsäure unter dem Mikroskop, so nimmt man deutlich die Bildung der langen, feinen, sich zu Büscheln vereinigenden Fäden wahr, die Günther¹⁾ als charakteristisch für die Tetrahydrochinolin-o-sulfonsäure beschrieben hat, — und auch der bei 240° etwa liegende Zersetzungspunkt der gereinigten Hydrosäure lässt keinen Zweifel, dass man es in ihr in der That mit der o-Sulfonverbindung zu thun hat.

Von den Salzen der ana-Chlorchinolin-o-sulfonsäure seien vorläufig kurz die folgenden erwähnt.

Das Kaliumsalz: $C_9H_5\overset{5}{Cl}N.\overset{2}{SO_3}K + H_2O$, krystallisirt in hervorragend schönen glasglänzenden, dicken Prismen und Säulen, die ihr Krystallwasser bei 110°—120°, ohne zu zerfallen, verlieren.

	Berechnet:	Gefunden:
H ₂ O	6,02	6,2 %
K	13,85	13,79 „.

¹⁾ Siehe die spätere Mittheilung über diesen Gegenstand.

Das Natriumsalz ist in Wasser weit leichter löslich, als das Kaliumsalz und krystallisirt erst aus der fast eingedampften Lösung, indem es eine aus ganz kleinen, feinen Nadelchen gebildete, lockere, schneeähnliche, äusserlich wie verwittert erscheinende Masse hinterlässt.

	Berechnet für $C_6H_5CIN \cdot SO_3Na$:	Gefunden:
Na	8,67	8,55 %.

Das Calciumsalz und das Baryumsalz sind gleichfalls sehr leicht in Wasser löslich und krystallisiren erst aus den fast zur Trockne eingedampften Lösungen in feinen, kleinen, farblosen Nadelchen, die sich zu einem Filz zusammenpressen. — Für das bei 110° getrocknete Calciumsalz ergab die Analyse:

	Berechnet für $[C_6H_5CIN \cdot SO_3]_2Ca$:	Gefunden:
Ca	7,53	7,97%.

Auch das Ammoniumsalz ist in Wasser leicht löslich und hinterbleibt beim Eindampfen der Lösung der Säure in Ammoniak als eine farblose, aus kleinen Nadelchen bestehende, lockere Krystallmasse. Wird die Lösung dieses Salzes mit salpetersaurem Silber umgesetzt, so erhält man das

Silbersalz: $C_6H_5CIN \cdot SO_3Ag$, aus concentrirten Lösungen als schweren, krystallinischen, farblosen Niederschlag, der allmählich einen röthlichen Teint annimmt. Hat man verdünnte Lösungen zur Umsetzung gewählt und diese in der Wärme ausgeführt, so erhält man direct gar keine Ausscheidung, allmählich aber krystallisirt in prachtvollen, sechseckigen Blättchen und glänzenden Prismen das Silbersalz heraus. Dasselbe ist in Wasser, auch in heissem, nur sehr schwer löslich, löst sich dagegen sehr leicht auf Zusatz von etwas Ammoniak. Aus dieser Lösung erhält man unter Umständen beim raschen Krystallisiren zuerst lange, dünne Nadeln, die dann nach einiger Zeit auf einmal, namentlich in Folge von schüttelnder Bewegung zerfallen und nun in die andere Krystallform von Schüppchen und Blättchen übergehen.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	30,8	30,9 %.

ana-Chlorchinolin-o-sulfonchlorid: $C_9H_5\overset{5}{Cl}N.\overset{2}{SO}_2Cl$.
Entsteht beim Erhitzen der scharf getrockneten Alkalisalze mit Phosphorpentachlorid auf 110° . Das Chlorid krystallisirt aus Aether oder Chloroform in kleinen, kaum gelblich gefärbten Schüppchen, die sich zu einer lockern Masse zusammenlagern. Ihr Schmelzpunkt ist 146° .

	Berechnet:	Gefunden:
Cl ₂	27,09	26,98 %.

ana-Chlorchinolin-o-sulfamid: $C_9H_5\overset{5}{Cl}N.\overset{2}{SO}_2NH_2$.
Wird aus dem Sulfonchlorid durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in dessen ätherische Lösung erhalten. Das Amid krystallisirt aus Aether, Chloroform oder auch aus Alkohol in Form gelblich gefärbter, dünner Blättchen, die bei 178° schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	14,64	14,51 %.

ana-Chlorchinolin-o-sulfonsäureester:

Entsteht durch Umsetzung des Silbersalzes mit Jodäthyl, wozu Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 145° nöthig ist; krystallisirt aus ätherischer Lösung in farblosen, krystallglänzenden Säulen und Prismen, die bei 85° schmelzen. — Sie sind in Wasser unlöslich, werden aber beim Kochen mit Wasser unter Regenerirung der Säure und unter Bildung von Alkohol zersetzt.

	Berechnet:	Gefunden:
S	11,78	11,71 %
Cl	13,07	12,99 „