

Von dem letzteren soll ein Theil ungefähr 20 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur zu seiner Lösung bedürfen. Das in dem vorigen Aufsatz beschriebene saure Barytsalz ward mit einer unzureichenden Menge Wassers einige Zeit gekocht. Die filtrirte, auf 25° erhaltene Lösung ward eingedampft (zuletzt auf dem Wasserbade) und es ergab sich so, dass ein Theil des festen Rückstandes 21.5 Theile, also etwa die angegebene Menge, Wasser zu seiner Lösung bedarf. Bei längerem Stehen schied sich jedoch mehr Salz aus und nach einigen Stunden war das Verhältniss von Wasser zu Salz wie 38.4:1.

Die Lösung zeigt also die Erscheinung der Uebersättigung und die Löslichkeit ist keinesfalls grösser als die von Fehling angegebene, wie es dem von Kämmerer und Carius beschriebenen Salz entsprechen sollte.

Es drängt sich nun noch die Frage auf, ob in der von uns untersuchten Säure die Gruppen SO_3H und CO_2H dieselbe relative Stellung einnehmen wie die auf dem gewöhnlichen Wege dargestellten.

Um dies zu entscheiden, ward ihr Kalisalz nach der von V. Meyer angegebenen Methode mit ameisensaurem Natron geschmolzen. Wir erhielten auf diese Weise eine reichliche Ausbeute an Isophthalsäure. Die Schwerschmelzbarkeit der Säure (dieselbe schmolz etwa bei 275° also allerdings etwas niedriger als die reine Isophthalsäure, aber etwa 100° höher als Phthalsäure) und ihre Löslichkeit in Wasser (in welchem Terephthalsäure unlöslich ist) liessen über ihre Identität keinen Zweifel übrig.

Bekanntlich hat V. Meyer aus der auf gewöhnlichem Wege dargestellten Sulfobenzoësäure ebenfalls Isophthalsäure erhalten.

Auch gegen schmelzendes Kali verhielt sich die von uns untersuchte der gewöhnlichen Sulfobenzoësäure gleich. Es ward so Oxobenzoësäure erhalten, deren Schmelzpunkt 182° einer geringen Verunreinigung wegen gegen 8° unter dem angegebenen Schmelzpunkt lag, die aber mit Eisensalzen keine Farbenercheinung zeigte. Es ist daher nicht zu bezweifeln, dass die oben angegebene Darstellungsmethode die gewöhnliche Sulfobenzoësäure liefert.

211. O. Küchenmeister: Ueber Nitronaphtoësäure.

(Aus dem Laboratorium des Privatdocenten Wichelhaus; vorgetr. vom Verf.)

Bei der Darstellung der isomeren Naphtalinderivate hat sich eine auffallende Verschiedenheit in der Reactionsfähigkeit derselben herausgestellt. Ein bei allen Derivaten festgestellter Unterschied ist zunächst der, dass die α Verbindungen sich mit grösserer Leichtigkeit und in kürzerer Frist als die β Verbindungen darstellen lassen. In einzelnen Fällen kann sich dieser allgemeine Unterschied dann so weit steigern, dass

die β Verbindung vollkommen unfähig ist, der α Verbindung entsprechende Reactionen einzugehen. Dieses tritt vor allem deutlich hervor im Verhalten der von Hrn. Schäffer getrennt dargestellten Naphtole gegen Salpetersäure. Während nämlich α Naphtol mit grösster Leichtigkeit in Binitronaphtol übergeht, gelingt es, wie die HH. Darmstädler und Wichelhaus*) gezeigt haben, in keiner Weise, das β Naphtol zu nitriren. Durch weitere Versuche derselben Chemiker wurde die Reactionsunfähigkeit des letzteren bestätigt (l. c.). Daher schien es mir von Interesse, andere Naphtalinderivate analogen Reactionen auszusetzen, und ich wählte dazu die in zwei isomeren Modificationen vorliegende Naphtoësäure.

Die HH. Merz und Mühlhäuser**) haben vor Kurzem darauf hingewiesen, dass man diese Säuren wird im Grossen darstellen können. In der That ist der erste Schritt dazu bereits gethan: ich konnte Naphtalinsulfosäure, die zum Zwecke der Binitronaphtolbereitung fabrikmässig (bei Kunheim & Co., Berlin) dargestellt wird und sich als eine α Säure erwies, zu meinen Zwecken benutzen. Eine bessere Ausbeute von Naphtalincyanür versuche ich zu erlangen durch Eintragen von naphtalinsulfosaurem Natrium in schmelzendes Cyankalium, sowie durch fortgesetztes Umrühren des innigen Gemenges der genannten Substanzen während des Destillirens. Es wird so nach Möglichkeit das Verkohlen der organischen Substanz verhindert. Im Allgemeinen habe ich die Angaben der HH. Merz und Mühlhäuser bei der weiteren Darstellung der Säuren vollkommen bestätigt gefunden; zumal die auffallend lange andauernde Ammoniakentwicklung beim Kochen des Cyanürs mit Kalilauge, selbst wenn man, wie Hr. A. W. Hofmann, der Entdecker dieser Säure empfiehlt, in eisernen Gefässen operirt.

Es hat sich nun zunächst herausgestellt, dass sich α und β Naphtoësäure beide mit Leichtigkeit nitriren***) lassen, und zwar scheint bei der β Säure das Product, wenn man mit Salpeter und Schwefelsäure arbeitet, bloss Mononitrosäure zu sein, während bei der α Verbindung die Nitrirung leicht weiter zu gehen pflegt. Indem ich die eingehendere Beschreibung einer künftigen Mittheilung überlasse, gebe ich hier nur ganz kurze Andeutungen.

Nitrosäure aus α Naphtoësäure. Trägt man das innige Gemenge von Naphtoësäure und Salpeter unter Umrühren in Schwefelsäure ein, so erkennt man aus der charakteristischen gelben Farbe alsbald die stattfindende Reaction, und diese kann man zuletzt noch

*) Ann. Chem. u. Pharm. CLII. S. 300.

**) Diese Berichte, Jahrg. III. S. 709.

***) Hr. Hofmann hat eine ganz kurze Angabe über Entstehen einer Nitrosäure aus α Säure gemacht, aber eine weitere Charakteristik nicht angegeben (Jahresberichte für Chemie, 1868, S. 638).

durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützen. Die auf diese Weise dargestellte Säure wurde durch Sublimation in gewünschter Reinheit erhalten und zwar schiesst sie in ganz feinen, schwach gelblich gefärbten, glänzenden und strahligen Büscheln an. Der Schmelzpunkt wurde bei 194° beobachtet und die Analysen liessen keinen Zweifel, dass ich Mononitrosäure unter den Händen hatte.

Nitrosäure aus β Naphthoësäure. Diese Säure wurde auf ganz dieselbe Weise dargestellt wie oben genannte α Nitrosäure, nur stellte sich der Unterschied heraus, dass man zuletzt zur Vollendung der Reaction auf freiem Feuer erhitzen konnte, ohne dass ich wie bei der α Nitrosäure eine weiter gehende Nitrirung zu constatiren Gelegenheit hatte. Den Kohlenstoffgehalt des so erhaltenen Productes fand ich zu 61,1 pCt., während der theoretisch berechnete Kohlenstoffgehalt der Mononitrosäure 60,82 ist. Die Säure lässt sich genau in derselben Farbe und Form wie die α Nitrosäure als Sublimat erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 228° liegt.

Wie diese beiden isomeren Mononitronaphthoësäuren, wie schon erwähnt, in Farbe und sonstigem Verhalten sich vollkommen gleichen, so sind auch ihre Salze einander ganz ähnlich. Von den Säuren ist noch zu erwähnen, dass sie sich aus Alkohol umkrystallisiren und in siedendem Wasser in geringer Menge auflösen lassen, die dann beim Erkalten wieder herausfällt. Die Alkalisalze der Säure, die ich in gelber bis orangerother Färbung erhalten habe, sind in Wasser leicht löslich; die Baryt- und Silbersalze sind schwach gelblich gefärbte flockige Niederschläge, die in kaltem Wasser schwer, aber in heissem Wasser leichter löslich sind. Die Blei- und Kupfersalze sind bald zu Boden fallende, erstere gelblich, letztere bläulich gefärbte, selbst in heissem Wasser schwer lösliche Niederschläge.

Diese Nitrosäuren beabsichtige ich nun zu reduciren und womöglich aus den Amidosäuren die entsprechenden Oxysäuren zu erhalten.

Die letzteren versprechen interessante Aufschlüsse über die Constitution der Naphtalinderivate im Allgemeinen zu geben, auf Grund ihrer Identität oder Verschiedenheit von der Carbonaphtolsäure, welche Hr. Eller, ausgehend von α Naphtol, erhalten hat.

Man erinnert sich, dass Hr. Wichelhaus die Stellung des Hydroxyls in den isomeren Naphtolen aus dem Verhalten derselben ableiten konnte*), und sieht leicht, wie aus der erwähnten Vergleichung mit der auf dem angedeuteten Wege zu erhaltenden Oxysäure auch die Stellung der Carboxylgruppe sich wird bestimmen lassen. Ich ziehe vor, auf diesen Gegenstand erst später, wenn mir bezügliche Thatsachen zur Seite stehen, einzugehen.

*) Ann. Chem. u. Pharm., CLII. S. 311.