

nur angiebt, dass aus dem Chrysochinon ein Kohlenwasserstoff erhalten werde, dessen Analysen am besten mit der Formel  $C_{16}H_{12}$  stimmen, wohl aber habe ich ausdrücklich bemerkt, dass dieser Körper zuerst von jenem Forscher beobachtet worden ist.

Dass dieser Kohlenwasserstoff eine Bedeutung für die Ermittlung der Chrysenconstitution haben muss, liegt auf der Hand und wenn ich das Verhalten des Chrysochinons gegen Natronkalk studirte, so war dies nur eine einfache unerhebliche Variation und Fortsetzung von Versuchen, welche ich bereits im Jahre 1872, also vor der ersten Graebe'schen Mittheilung mit Aetzkalk ausführte, und bei welchem es mir gelang, durch Erhitzung des betreffenden Chinons einen bei  $104^{\circ}$  schmelzendem Kohlenwasserstoff zu erhalten. Das mir damals zu Gebote stehende Material reichte leider nicht aus, um mit Erfolg analytisches Material zu sammeln, daher die spätere Wiederholung der Versuche.

In wie weit meine Untersuchungen über Chrysen eine Wiederholung der Liebermann'schen Arbeit, und in wie weit sie dieselbe und frühere Mittheilungen ergänzen und erweitern, dürfte bei einem Vergleich der beiden Abhandlungen leicht hervorgehen.

Jedenfalls schien mir eine theilweise Wiederholung der über jenen Gegenstand vorliegenden Arbeiten erforderlich, da sie ausnahmslos mit einem Material ausgeführt sind, welches in keinem reinen Chrysen, sondern einem Kohlenwasserstoff, der stets mit einem anderen, demselben gelb färbenden Körper, verunreinigt war, bestand.

Universitäts-Laboratorium Halle a. d. S., im Juli 1874.

### 395a. Ernst Schmidt und Bernh. Schaal: Ueber die Sulfosäuren des Naphtylamins.

(Eingegangen am 16. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Von den zahlreichen, der Theorie nach möglichen Säuren, denen die Formel  $C_{10}H_9NSO^3$  oder  $C_{10}H_6 \begin{cases} NH_2 \\ SO^3H \end{cases}$  zukommt, waren bisher nur die von Piria<sup>1)</sup> als Naphtion- und Thionaphtionsäure bezeichneten, durch Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf Nitronaphtalin erhaltenen Körper und die von Laurent<sup>2)</sup> durch Reduction der Nitronaphtalinsulfosäure dargestellten Säuren, welche nach Angaben dieses Forschers, die sich jedoch auf keinerlei Versuchsdaten stützen, identisch mit der als Naphtionsäure bezeichneten Verbindung sein soll, bekannt.

<sup>1)</sup> Annal. 78, S. 31.

<sup>2)</sup> Annal. 72, S. 297.

Um einestheils letztere Angabe zu controliren, gegen welche schon von vorn herein die Nichtidentität der analogen Sulfanil- und Amidobenzolschwefelsäure u. s. w. sprechen, anderentheils um einige Klarheit über die Natur der von Piria isolirten Körper, welche nach den Ansichten verschiedener Forscher noch zweifelhaft ist, und schliesslich um einen Einblick in die Lagerungsverhältnisse der  $\text{NH}^2$ - und  $\text{SO}^3\text{H}$ -Gruppen zu gewinnen, hat der eine von uns die Darstellung der verschiedenen isomeren Sulfosäuren von der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right.$  und die Vergleichung ihrer Eigenschaften und Zersetzungsprodukte unternommen.

Für heute wollen wir nur einige vorläufige Mittheilungen über die aus Naphtylamin direct erzeugte Sulfosäure, sowie die aus Nitronaphtalinschwefelsäure durch Reduction erhaltene Amidonaphtalinsulfosäure machen, denen sich bald weitere Daten anschliessen sollen. Lässt man auf Naphtylamin unter vorsichtigem Erwärmen rauchende Schwefelsäure einwirken, so erhält man durch Verdünnen mit Wasser und Reinigung durch wiederholte Umkrystallisation aus heissem Wasser einen in kleinen glänzenden Nadeln sich abscheidenden Körper, dessen Analysen zu der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right. + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$  führen.

In kaltem Wasser ist diese Säure nur schwer löslich, etwas leichter in heissem.

Erhitzt schmilzt sie nicht, sondern verkohlt erst bei ziemlich hoher Temperatur unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Kalihydrat lässt sie, selbst bei anhaltendem Kochen, unverändert, wogegen oxydirende Agentien sie mit Leichtigkeit zerstören, ohne jedoch eine chinonartige Verbindung zu erzeugen. Die Naphtylaminsulfosäure unterscheidet sich somit in diesem Verhalten wesentlich von der analogen Säure des Anilins, der Sulfanilsäure, welche sowohl durch Kalihydrat zerlegt wird, als auch bei der Oxydation nicht unbedeutliche Mengen von Chinon liefert.

Die Naphtylaminsulfosäure, sowie ihre Salze zeigen selbst auch in dem verdünntesten Lösungen eine lebhaftere Fluorescenz.

Die Salze sind durch schöne Krystallformen charakterisirt. So wird das Barytsalz  $\left(\text{C}_{10}\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right. \right)^2 \text{Ba} + 8\text{H}^2\text{O}$ , ebenso wie das isomorphe Kalksalz  $\left(\text{C}_{10}\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right. \right)^2 \text{Ca} + 8\text{H}^2\text{O}$  in schönen Blättern, deren Formen dem klinorhombischen System angehören, das Bleisalz  $\left(\text{C}_{10}\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right. \right)^2 \text{Pb} + 8\text{H}^2\text{O}$  in Nadeln oder Blättern, das Kali- und Silbersalz mit je einem Molekül Wasser ebenfalls in Blättchen leicht erhalten.

Ein weiterer Vergleich der Eigenschaften der Naphtylaminsulfo-

säure mit denen der Piria'schen Naphtionsäure zeigt bis auf unerhebliche Differenzen vollständige Uebereinstimmung, welche in den Produkten der Einwirkung von salpetriger Säure auf beide Körper, die vorläufig erst bei dem einen zum Abschluss gelangt ist, sich weiter zu bestätigen scheint.

In den Mutterlaugen von der Bereitung der Naphtylaminsulfosäure findet sich ein zweiter jener isomeren Körper, welcher durch grössere Löslichkeit und mangelnde Krystallisationsfähigkeit seiner Salze sich charakterisirt.

Eine weitere Isomerie wurde durch Reduction der von Laurent dargestellten Nitronaphtalinschwefelsäure erhalten. Letztere ist ein leicht löslicher, zu einer dichten Krystallmasse erstarrender Körper, dessen Kalk-, Baryt- und Silbersalz in Warzen mit einem Molekül Wasser und dessen Bleisalz mit  $2\text{H}^2\text{O}$  in Blättchen krystallisirt.

Die aus der freien Nitrosäure durch Reduction mit Schwefelwasserstoff erhaltene Amidosulfosäure krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln, deren Analysen zu der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{SO}^3\text{H} \end{array} \right. + \text{H}^2\text{O}$  führen; sie unterscheidet sich daher sowohl hierdurch, als auch durch den verschiedenen Krystallwassergehalt ihrer Salze von der Naphtylaminsulfosäure und widersprechend den Angaben Laurent's auch von der Naphtionsäure.

Durch die Identität der Naphtylaminschwefelsäure, einer wirklichen Sulfosäure, mit der Naphtionsäure wird zunächst der Beweis geführt, dass die Formel derselben, übereinstimmend mit den Ansichten von Kolbe<sup>1)</sup> und Butlerow<sup>2)</sup>,  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{SO}^3\text{H} \end{array} \right.$  und nicht, wie Ballo<sup>3)</sup> angiebt,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHSO}_3\text{H}$  ist. Letztere Formel dürfte wohl der Thionaphtionsäure, welche ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen sich nicht in freiem Zustande erhalten lässt, zukommen.

Ueber die Stellung der  $\text{NH}^2$ - und  $\text{SO}^3\text{H}$ -Gruppe in jenen isomeren Säuren wird das noch nicht abgeschlossene Studium der daraus dargestellten Naphtolsulfosäuren und Bromnaphtalinsulfosäuren, sowie der Vergleich derselben mit den ebenfalls bereits isolirten Nitro- und Amido-  $\alpha$  und  $\beta$  Naphtalinschwefelsäuren, worüber der eine von uns binnen Kurzem weitere Mittheilungen machen wird, jedenfalls genügenden Aufschluss geben.

Universitäts-Laboratorium Halle a. d. S., im August 1874.

<sup>1)</sup> Handwörterbuch V, S. 444.

<sup>2)</sup> Butlerow, Lehrbuch S. 693.

<sup>3)</sup> Ballo, das Naphtalin S. 90.