

Aus dem Destillat scheiden sich weisse Blättchen einer Base ab. Sie wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt, ist bromfrei und besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_9N$ (gefunden 83.5 und 84.4 pCt. C, 6.4 und 6.5 pCt. H und 9.5 pCt. N, berechnet 83.9 pCt. C, 6.3 pCt. H und 9.8 pCt. N).

β -Naphthylamin $C_{10}H_7$ } NH_2 krystallisirt in perlmutterglänzenden Plättchen, die bei 112° schmelzen. Es reagirt nicht gegen Lakmuspapier. Es ist leicht löslich in kalter verdünnter Salzsäure; beim Abkühlen warmer concentrirter Lösungen fällt das salzsaure Salz in Blättern aus. Das Platindoppelsalz bildet hellgelbe Blättchen. Aus den Salzen fällt Ammoniak die Base, deren wässrige Lösungen im Gegensatz zu den nicht fluorescirenden Salzlösungen stark blau fluoresciren. Die Acetverbindung krystallisirt aus kochendem Wasser in langgestreckten, benzoësäureähnlichen, glänzenden Blättern, die bei 132° schmelzen.

Das β -Naphthylamin zeigt nicht den charakteristischen Geruch des gewöhnlichen. Während letzteres mit Eisenchlorid, Chromsäure, Chlorkalk, salpetrigsäurehaltigem Alkohol und wenig Salzsäure, die bekannten Fällungen und Farbreactionen giebt, zeigt β -Naphthylamin diese Erscheinungen nicht. Genau so verhält sich β -Naphthol dem α -Naphthol gegenüber. Auch der Schmelzpunktsunterschied zwischen β - und α -Naphthylamin liegt in derselben Richtung wie der zwischen β - und α -Naphthol.

Der Schluss des Semesters hat uns vorläufig verhindert, die Salze der Base und ihre Umwandlung in andere β -Naphthalinverbindungen weiter zu studiren.

Berlin.

Organ. Laboratorium der Gewerbeakademie.

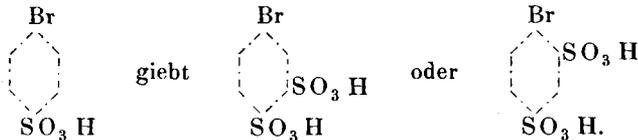
331. E. Nölting: Ueber die Umwandlung von Benzolsulfosäuren in Benzolcarbonsäuren.

(Eingegangen am 16. August.)

Unter Anleitung von Hrn. Prof. V. Meyer hatte ich eine Arbeit über aromatische Sulfosäuren begonnen, deren erste Resultate in diesen Berichten (VII, S. 1308) bereits veröffentlicht sind. Nachdem die gemeinsame Fortführung der Untersuchung durch meinen Eintritt als Assistent in ein anderes Laboratorium unmöglich geworden, hat Hr. Meyer mir nicht nur dieselbe bereitwilligst überlassen, sondern mich auch weiter durch seinen Rath unterstützt, wofür ich ihm meinen besten Dank sage.

Es sei mir gestattet, kurz den Plan und die bis jetzt gewonnenen Resultate der Arbeit ins Gedächtniss zurückzurufen. Zur Zeit des

Beginnes derselben ward die Kalischmelze noch ziemlich allgemein als zu Stellungsbestimmungen brauchbar angesehen; wenigstens waren Umlagerungen bei derselben nur äusserst selten nachgewiesen. Wenn aber die Kalischmelze normal verläuft, so müssen bei der Cyankaliumdestillation Umlagerungen stattfinden, denn Brombenzolsulfosäure und Benzoldisulfosäure liefern einerseits Resorcin, andererseits Terephtalsäure, und Resorcin gehört nach allen Uebergängen der Metareihe an, während Terephtalsäure sicher eine Paraverbindung ist. Eine der beiden in Frage stehenden Reactionen war also jedenfalls für Uebergänge unzulässig. Um zu entscheiden, welche es sei, beabsichtigte ich die Darstellung einer zweiten Benzoldisulfosäure, deren Reaktionsprodukte mit Kali und Cyankalium Aufschluss über die beregte Frage geben mussten. Ausgehend von der einheitlichen Brombenzolsulfosäure (die, wie seither nachgewiesen, bestimmt der Parareihe angehört¹), stellte ich durch Einführung einer zweiten Sulfogruppe eine als einheitlich erkannte Brombenzoldisulfosäure dar, die durch Entbromen eine Benzoldisulfosäure liefern musste, welche die Sulfogruppen in der Ortho- oder Meta-, nicht aber in der Parastellung haben konnte, wenn, wie aus dem Uebergang in Terephtalsäure zu schliessen war, die Brombenzolsulfosäure der Parareihe angehörte.



Lieferte diese neue Benzoldisulfosäure ebenfalls Resorcin, so war die Kalischmelze zu verwerfen; lieferte sie Terephtalsäure, so war es die Cyankaliumdestillation; nur im Falle, wo keines der beiden genannten Produkte entstand, wäre die Frage unentschieden geblieben. Der Versuch ergab einerseits Resorcin, andererseits reine Isophtalsäure, zeigte also in unzweideutiger Weise die Unzulässlichkeit der Kalischmelze. Inzwischen war dieselbe schon durch die eleganten Arbeiten von Fittig und Mager, Limpricht und Berndsen und Ost zur Genüge nachgewiesen.

Benzoldisulfosäure aus Brombenzoldisulfosäure.

Natriumamalgam (5procentiges) zu der wässerigen Lösung des Ba oder Pb-Salzes der Brombenzoldisulfosäure gebracht, nimmt sofort Brom heraus. Die vollständige Entbromung ist jedoch sehr schwer zu erlangen, und man muss verhältnissmässig sehr bedeutende Men-

¹) Sie entsteht nämlich aus Sulfanilsäure; Sulfanilsäure aber liefert einerseits Chinon, andererseits eine Chlorbenzolsulfosäure (identisch mit der aus Chlorbenzol und Schwefelsäure darstellbaren), die durch Behandeln mit Fünffachchlorphosphor glatt in Parabichlorbenzol übergeführt wird.

gen Amalgam in Anwendung bringen. Am besten verfährt man, indem man in die auf 40—45° erwärmte Lösung das Amalgam nach und nach einträgt und von Zeit zu Zeit mit HCl oder H₂SO₄ neutralisirt. Erhitzt man höher, z. B. auf 95—100°, so wird auch die Sulfogruppe theilweise eliminirt, was man an der Entwicklung von schwefeliger Säure beim Ansäuern bemerkt; bei 45° ist dies jedoch nicht zu befürchten. Die Prüfung, ob noch Brom in der Säure vorhanden, machte ich folgendermaassen.

Eine Probe der Lösung wurde mit HNO₃ angesäuert, das als NaBr vorhandene Brom mit AgNO₃, dann das überschüssige Ag mit H₂S ausgefällt, der Schwefelwasserstoff verjagt, die Lösung eingedampft, mit Soda und Salpeter im Platintiegel geschmolzen und in üblicher Weise auf Br geprüft.

Nachdem das Brom bis auf ganz geringe Spuren eliminirt war, wurde das überschüssige Alkali genau neutralisirt und die Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft. Zuerst schied sich NaCl, respective Na₂SO₄ aus; jedoch war es nicht möglich, das benzoldisulfosaure Natron auch nur annähernd frei von anorganischen Salzen zu erhalten. Um die Säure rein zu erhalten, hätte man aus diesem Gemisch mittelst PCl₅ das Chlorid darstellen müssen und dieses entweder direct mit H₂SO₄ in Säure oder zunächst in Amid und dieses in Säure überführen müssen. Da mir jedoch an der Reindarstellung derselben nicht gelegen war, destillirte ich das scharf ausgetrocknete Salz direct mit ungefähr dem gleichen Gewichte trocknen Blutlaugensalzes. Ich erhielt so ein krystallinisches Cyanür, welches nur mit einer Spur Oel durchtränkt war. Dasselbe wurde durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler verseift, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Thierkohle gekocht, filtrirt, die gebildete Säure mit HCl ausgefällt, abfiltrirt und die in den Mutterlaugen gebliebene mit Aether ausgeschüttet. Beide vereinigt wurden eine Zeit lang mit viel Wasser gekocht, um allfällig gebildete Benzoësäure zu verjagen; in der Hitze lösten sie sich darin vollständig. Die Lösung wurde sodann mit Barytwasser neutralisirt und eingedampft. Nach längerem Concentriren schieden sich erst Häutchen aus, die aber nur aus BaCO₃ und geringen Unreinigkeiten bestanden; denn die gesammelten und mit HCl behandelten Häutchen liessen keinen in NH₃ löslichen Rückstand, was auf die Abwesenheit terephtalsäuren Bariums deutete. Bei weiterem Eindampfen schied sich erst wieder Bariumsalz aus, nachdem die Flüssigkeit auf ein sehr kleines Volumen concentrirt war. Es wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit kaltem Wasser fractionirt ausgezogen und aus den verschiedenen Antheilen die Säure ausgefällt. Dieselbe war löslich in heissem Wasser, aus dem sie beim Erkalten in feinen Nadelchen krystallisirte, leicht löslich in Aether und Holzgeist; sie

schmolz, aber erst über 300° , und sublimirte bei weiterem Erhitzen. Diese Eigenschaften charakterisiren sie wohl unzweifelhaft als Isophthalsäure. Zur sicheren Identificirung stellte ich durch Einleiten von trockenem HCl in die Lösung der Säure in reinem Holzgeist den Methyläther dar. Aus Alkohol krystallisirt bildet derselbe feine, weisse Nadeln, die genau bei 64° schmolzen.

Aus allen Auszügen erhielt ich die gleiche Säure, selbst in dem zuletzt zurückgebliebenen Antheil liess sich keine Terephtalsäure nachweisen. Diesem Uebergang zufolge werde ich diese Benzoldisulfosäure zur Unterscheidung von der Terephtalsäure liefernden als Metabenzoldisulfosäure bezeichnen.

Das rohe Natriumsalz der Metabenzoldisulfosäure liefert mit KOH geschmolzen Resorcin, welches durch Chlorkalk, Eisenchlorid und die ausgezeichnete Baeyer'sche Fluoresceïnreaction nachgewiesen wurde. Erwärmt man ferner das Natriumsalz mit PCl_5 , so erhält man das Chlorid, welches aus absolutem Aether sich als nach und nach erstarrendes Oel abscheidet. Durch Uebergiessen desselben mit alkoholischem NH_3 , wobei starke Erwärmung eintritt, Verjagen des überschüssigen NH_3 und des Alkohols auf dem Wasserbade und Auswaschen des NH_4Cl mit kaltem Wasser erhält man das Amid, welches aus heissem Wasser in schönen, weissen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln krystallisirt, die bei 227° schmelzen.

Aus der einheitlichen Brombenzolsulfosäure erhielt Ireland mit Cyankalium Terephtalsäure; Barth und Senhofer bestätigen diese Angabe. Auch ich habe gelegentlich den Versuch mit Blutlaugensalz wiederholt und reine Terephtalsäure ohne eine Spur Isophthalsäure erhalten. Zur Darstellung des Methyläthers suspendirte ich die frisch gefällte Säure in reinem Holzgeist und leitete trockenen Chlorwasserstoff bis zur vollständigen Lösung ein; der Schmelzpunkt des mit Wasser gefällten Aethers lag sofort bei 137° — 138° .

Aus chlorbenzolsulfosaurem Natrium, von dessen Einheitlichkeit und Reinheit ich mich durch Darstellung des bei 51° schmelzenden Chlorids überzeugt hatte erhielt ich ebenfalls reine Terephtalsäure, die durch ihre charakteristischen Eigenschaften und den Schmelzpunkt des Methyläthers identificirt wurde. Die Ausbeute ist eine verhältnissmässig günstige (bis zu 20 pCt., wenn man in Portionen von 10 Grm. arbeitet), so dass sich diese Methode zur Darstellung von Terephtalsäure empfehlen dürfte.

Durch Umkrystallisiren erhielt ich aus rohem benzoldisulfosaurem Kalium (aus Benzolsulfosäure und rauchender Schwefelsäure) eine Fraction, die mit Blutlaugensalz, wie bei Garrick und Fittig, nur Terephtalsäure lieferte. Das aus derselben dargestellte Amid schmolz bei 210° und schien in heissem Wasser etwas löslicher als dasjenige der Metasäure.

Ich habe somit aus einer reinen und einheitlichen Benzoldisulfosäure nur Isophtalsäure erhalten, aus drei anderen Säuren, von denen zwei (Chlor und Brombenzolsulfosäure) auf Grund anderer Uebergänge der Parareihe zuzuzählen sind, nur Terephtalsäure erhalten. Dies spricht dafür, dass die Cyankaliumdestillation normal verlaufe. Ehe ich jedoch die Einwirkung des Cyankaliums auf Garrick's Isobrombenzolsulfosäure, die nach Wölz Terephtalsäure liefert und deren Hauptbestandtheil, wie ich gefunden, mit Limpricht's a-Säure (Fp des Amids 153°) identisch ist, eingehend untersucht habe, wage ich nicht, mich bestimmt darüber auszusprechen.

Schliesslich will ich bemerken, dass brombenzoldisulfosaures Natrium, mit Blutlaugensalz destillirt, nicht unerhebliche Mengen eines Cyanürs liefert, aus dem sich vielleicht eine Tricarbonsäure (1, 2, 4) wird erhalten lassen.

Zürich, Prof. E. Kopp's Laboratorium.

332. O. Gürcke: Reindarstellung des Bromacetanilids.

(Eingegangen am 18. August.)

Das bei der Bromirung von Acetanilid entstehende Gemenge von Mono- und Dibromacetanilid (und Tribromanilin, nach Remmers, diese Berichte VII, S. 346) konnte bisher nicht direct getrennt werden. Die Reinigung geschah immer nach Entfernung der Acetgruppe durch die bekannte Methode mit Salzsäure, die in neuester Zeit von Mills (Annal. Bd. 176) verbessert wurde. Bei Gelegenheit einer als Diplomprüfungsarbeit an der Gewerbeakademie in grösserem Maassstabe durchgeführten Untersuchung der rohen Bromacetanilide (aus Acetanilid) auf Isomere, welche übrigens das bemerkenswerthe Resultat ergab, dass neben dem bekannten ein isomeres Monobromacetanilid in dieser Reaction nicht entsteht, gelang es mir, ein leichtes Verfahren ausfindig zu machen, um aus dem Bromirungsprodukt grössere Mengen reinen Monobromacetanilids direct zu erhalten. Das durch langsames Eingiessen des Bromwassers auf in viel Wasser vertheiltes Acetanilid gewonnene Rohproduct stellte abgepresst und getrocknet ein ganz weisses Pulver dar. Es wurde in heissem Alkohol gelöst, welcher nach dem Erkalten in ziemlicher Menge grosse Krystalle abschied, während durch allmähliges Verdunsten der alkoholischen Mutterlauge noch mehrere Fractionen erhalten wurden. Durch nochmaliges Umkrystallisiren der einzelnen aus heissem Alkohol bekam ich die ersten Fractionen in reinen grossen Krystallen, deren Eigenschaften ganz mit den von Körner (Gazz. chim. 1874, Octoberheft) für Monobromacetanilid angegebenen stimmen, während die letzten