

644. S. Forsling: Ueber die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf die Brönner'sche β -Naphtylaminsulfosäure ($\beta_1 = \beta_2$).

(Eingegangen am 22. December.)

Die Brönner'sche Naphtylaminsulfosäure, die ich früher¹⁾ beschrieben habe, wurde bei 160° C. getrocknet bis zur Entfernung des Krystallwassers. Darauf wurde sie mit 3 bis 4 Theilen rauchender Schwefelsäure in einem Kolben auf circa 110° C. erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich in Wasser löste. Wenn die Umwandlung der Monosulfosäure in die Disulfosäure vollendet war, wurde die Lösung in Wasser gegossen und mit Baryt neutralisirt. Das Baryumsalz wurde entweder mit Kaliumcarbonat in Kaliumsalz oder mit Ammoniumcarbonat in Ammonsalz übergeführt. Diese beiden Salze krystallisiren nämlich in grossen, dicken Krystallen, wodurch es leicht war, die Disulfosäure von Verunreinigungen zu trennen.

Bei dieser Reaction habe ich hauptsächlich nur eine β -Amidonaphtalindisulfosäure erhalten. Diese war mit nur ganz kleinen Quantitäten von einer anderen Säure verunreinigt, insbesondere wenn die Operation so rasch als möglich verlief und die Temperatur um 110° erhalten wurde. Bei höherer Temperatur und längerer Operationsdauer wurde das Nebenproduct vermehrt.

Aus den oben erwähnten Kalium- und Ammonsalzen sind die übrigen Derivate dargestellt.

1. β -Amidonaphtalindisulfosäure.

Die freie β -Amidonaphtalindisulfosäure erhält man nicht, wenn man die Lösung eines neutralen Salzes dieser Säure ansäuert, weil sich hierbei das entsprechende saure Salz bildet. Nur aus dem Baryumsalze und Schwefelsäure ist es mir gelungen die freie Amidonaphtalindisulfosäure zu erhalten. Sie krystallisirt in weissen Nadelchen, welche in Wasser äusserst leicht löslich sind. In Alkohol ist sie dagegen schwer löslich. Die verdünnte wässrige Lösung dieser Säure fluorescirt schwach blau.

Neutrale Salze der β -Amidonaphtalindisulfosäure.

Diese Salze sind in Wasser leicht löslich, woraus sie mit Ausnahme der Kalium- und Ammonsalze in weissen Nadeln oder Blättern krystallisiren. Wenn man zu ihren Lösungen eine Säure fügt, so erhält man, wie oben erwähnt, nicht die freie Disulfosäure, sondern die ent-

¹⁾ Diese Berichte XX, 76.

sprechenden sauren Salze. Sie können mit Ausnahme des Ammonsalzes auf 180° C. erhitzt werden.

Kaliumsalz, $C_{10}H_5NH_2(SO_3K)_2 + 2H_2O$, krystallisirt in grossen, gelben Krystallen, welche über Schwefelsäure langsam und unvollständig verwittern.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
K	18.68	18.79 pCt.
H ₂ O	8.32	8.67 »

Ammonsalz, $C_{10}H_5NH_2(SO_3NH_4)_2 + H_2O$, krystallisirt aus kalter wässriger Lösung in grossen, rothen, asymmetrischen Krystallen, welche sich schon makroskopisch pleochroitisch zeigen. Die vorherrschenden Formen sind das Prisma und die Basis, daneben treten untergeordnet die beiden anderen Pinakoide sowie das Domauf. Das Salz verwittert nicht. Ueber 100° erhitzt, wird es zersetzt, indem Ammoniak entweicht unter Zurücklassung des sauren Salzes.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	34.14	33.80 pCt.
H	5.52	4.79 »
N	11.69	11.83 »
S	18.09	18.03 »

Das Natriumsalz krystallisirt in langen, weissen Nadeln, welche über Schwefelsäure leicht verwittern. Dieses Salz ist von allen dargestellten Salzen das löslichste. Es ist aus dem Ammonsalze mit Natronlauge dargestellt.

Die Calcium- und Baryumsalze sind auch aus dem Ammonsalze mit den entsprechenden Hydraten dargestellt. Jenes krystallisirt in Blättern, dieses in warzenförmig gruppirten Nadelchen.

Saure Salze der β -Amidonaphtalindisulfosäure.

Die sauren Salze dieser Säure sind in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, weshalb sie beim Ansäuern der Lösungen entsprechender neutraler Salze ausfallen. Hierbei bilden sie, wenn die Lösung des neutralen Salzes allzu concentrirt war, lange, feine, weisse Nadeln.

Kaliumsalz, $C_{10}H_5NH_2 \begin{matrix} SO_2 \cdot OK \\ SO_2 \cdot OH \end{matrix} + H_2O$, verwittert unbedeutend über Schwefelsäure. Bei 100° erhitzt, giebt das Salz sein Krystallwasser ab.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
K	10.68	10.89 pCt.
H ₂ O	5.11	5.01 »

Natriumsalz, $C_{10}H_5NH_2 \begin{cases} SO_2 \cdot ONa \\ SO_2 \cdot OH \end{cases} + 2 H_2O$, verwittert unvollständig über Schwefelsäure.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Na	6.20	6.37 pCt.
H ₂ O	9.52	9.97 »

Ammonsalz, $C_{10}H_5NH_2 \begin{cases} SO_2 \cdot ONH_4 \\ SO_2 \cdot OH \end{cases}$, ist wasserfrei.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
N	8.62	8.75 pCt.

2. Diazonaphtalindisulfosäure.

Die freie Diazonaphtalindisulfosäure habe ich nicht hergestellt. Ihre Salze sind aus den sauren Salzen der Amidonaphtalindisulfosäure durch Behandeln mit salpetriger Säure in Alkohol dargestellt. Sie sind ziemlich beständig und können ohne Zersetzung mit absolutem Alkohol gekocht werden. Beim Erhitzen mit Wasser geht Stickstoff reichlich weg.

Kaliumsalz, $C_{10}H_5 \begin{cases} N \equiv N \\ SO_3 \\ SO_2 \cdot OK \end{cases}$, krystallisiert in gelben, mikroskopischen, rhombischen Tafeln. Die Umwandlung des sauren Kaliumsalzes der Amidonaphtalindisulfosäure in dieses Salz geht äusserst langsam vor sich.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
N	8.32	7.96 pCt.
K	11.50	11.08 »

Ammonsalz, $C_{10}H_5 \begin{cases} N \equiv N \\ SO_3 \\ SO_2 \cdot ONH_4 \end{cases}$, ist dem Kaliumsalze vollständig ähnlich.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
N	13.14	12.69 pCt.
S	19.49	19.33 »

Natriumsalz krystallisiert in gelben Nadeln.

3. β-Chlornaphtalindisulfosäure.

Das Kaliumsalz der Diazonaphtalindisulfosäure wurde in kleinen Portionen zu einer Lösung von Kupferchlorür in concentrirter Salzsäure gesetzt. Unter reichlicher Stickstoffentwicklung wurde das

Kaliumsalz in β -Chlornaphtalindisulfosäure übergeführt. Die saure Lösung wurde mit kohlensaurem Kali neutralisirt. Nach wiederholtem Krystallisiren aus kaltem Wasser wurde das Kaliumsalz dieser Säure, welches in Wasser leicht löslich war, von Chlorkalium getrennt.

Kaliumsalz, $C_{10}H_5Cl \left\langle \begin{matrix} SO_2 \cdot OK \\ SO_2 \cdot OK \end{matrix} \right. + 5H_2O$, krystallisirt in weissen Nadelchen. Beim Stehen über Schwefelsäure verlor das Salz 3 Moleküle Krystallwasser. Beim Erhitzen auf $100^\circ C$. geht alles Krystallwasser weg.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
K	15.86	16.00 pCt.
H ₂ O	18.96	18.42 »

wovon im Exiccator:

H ₂ O	12.30	11.93 »
------------------	-------	---------

Chlorid der β -Chlornaphtalindisulfosäure.

Das obenerwähnte Kaliumsalz wurde getrocknet und mit Phosphorpentachlorid erwärmt, wobei die Mischung schmolz und nach dem Erkalten eine feste, schwach gelbe Masse bildete, die nach dem Behandeln mit Wasser in Benzol gelöst wurde. Hieraus krystallisirt das so erhaltene Chlorid in dicken Tafeln, welche schon nach der ersten Krystallisation bei 124.5° schmolzen. Dieses Chlorid ist in Benzol leicht löslich, woraus es beim Zusatze von Ligroin, worin es schwer löslich ist, als ein mikrokrystallinisches, weisses Pulver ausfällt. Am leichtesten löst es sich in Chloroform, woraus es in kleinen farblosen Prismen krystallisirt. Sein Schmelzpunkt war $124.5^\circ C$.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Cl	29.93	29.62 pCt.

Trichlornaphtalin.

Das obenerwähnte Chlorid wurde mit Phosphorpentachlorid destillirt. Das Destillat wurde aus Alkohol, worin es schwer löslich war, krystallisirt und darauf mit Wasserdampf destillirt. Das so behandelte Trichlornaphtalin war rein weiss. Es löst sich äusserst leicht in Chloroform. Aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol krystallisirt es in dendritischen Aggregaten von feinen Nadelchen. Es schmolz bei $91^\circ C$.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Cl	45.35	46.00 pCt.

Weil dieses Trichlornaphtalin aus der Brönnner'schen Amido-naphtalinsulfosäure hergestellt ist, welche die Amido- und Sulfogruppe in der Stellung $\beta_1 = \beta_2$ hat, so folgt, dass dieses Trichlornaphtalin zwei

Chloratome in der Stellung $\beta_1 = \beta_2$ hat. Die Stellung des dritten Chloratoms in dem Naphtalinkerne ist nicht bekannt. Ich habe versucht, das Kaliumsalz der Diazonaphtalindisulfosäure durch Kochen mit absolutem Alkohol in Naphtalindisulfosäure zu verwandeln, aber diese Reaction gelang mir nicht.

Atterberg¹⁾ hat durch Einwirkung von Chlor auf α -Nitronaphtalin ein Trichlornaphtalin mit dem Schmelzpunkt 90°C . erhalten. Ob dieses Trichlornaphtalin mit dem meinigen identisch ist oder nicht, kann ich jetzt nicht bestimmen. Sind sie identisch, so hat mein Trichlornaphtalin ein Chloratom in einer α -Stellung und die beiden übrigen in der Stellung $\beta_1 = \beta_2$.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Upsala, im December 1888. Universitäts-Laboratorium.

645. A. Voswinkel: Ueber das Orthodiäthylbenzol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 21. December.)

Da ich das Orthodiäthylbenzol mittelst der Friedel-Crafts'schen Synthese nicht erhalten hatte²⁾, so interessirte es mich, genannten Kohlenwasserstoff in anderer Weise darzustellen und zwar wählte ich hierzu die Fittig'sche Synthese ausgehend vom Orthodichlorbenzol.

Die Einwirkung des Natriums auf das Gemisch von Orthodichlorbenzol und Aethylbromid begann schon nach wenigen Minuten und verlief so heftig, dass ich durch starkes Abkühlen die Reaction mässigen musste. Nach Verlauf von zwölf Stunden war die Umsetzung zu Ende, das flüssige Reactionsproduct wurde mit sammt dem von den Halogensalzen herrührenden Aetherauszug der fractionirten Destillation unterworfen. Bis 190°C . destillirte verhältnissmässig wenig, auch konnte beim Steigern der Temperatur bis auf 220°C . nicht mehr viel übergetrieben werden. Der Rückstand bestand in einer amorphen, weichen, harzartigen Masse, aus welcher nichts krystallinisches erhalten werden konnte. Die unter 190°C . siedenden Fractionen sammelten sich schliesslich hauptsächlich zwischen 180 bis 185°C . an. Jedoch muss ich bemerken, dass die Ausbeute herzlich

¹⁾ Diese Berichte IX, 926.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2829.