

159. Karl König: Ueber Oxynaphtoësulfosäuren.

(Eingegangen am 28. März.)

Die in Folgendem beschriebenen Sulfosäuren der α -Oxynaphtoësäure habe ich auf Wunsch des Hrn. Dr. P. Seidler, welcher diese Sulfosäuren technisch verwendet, dargestellt und untersucht. Als Ausgangsproduct benutzte ich α -Oxynaphtoësäure, welche mir von der Fabrik von Dr. F. v. Heyden Nachfolger in Radebeul in zuvorkommendster Weise zur Verfügung gestellt worden war.

α -Oxynaphtoëmonosulfosäure, $C_{10}H_5(OH)(CO_2H)(SO_3H)$.

1 Theil fein zerriebener α -Oxynaphtoësäure wird allmählich in ein äusserlich durch Eiswasser gekühltes Gemisch von 2 Theilen 20 procentiger rauchender und 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure eingetragen. Die erhaltene dunkle Lösung erwärmt man auf dem Wasserbade, bis sie gegen 60° schnell zu einer ziemlich festen grauweissen Masse erstarrt. Aus heissem Wasser unter Vermeidung des Aufkochens mehrmals umkrystallisirt, bildet die Sulfosäure kleine, schimmernde Nadeln und enthält 5 Moleküle Krystallwasser, von denen sie durch Trocknen ohne Zersetzung nicht befreit werden kann.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{11}H_5O_6S + 5H_2O$
C	36.94	37.04	—	36.86 pCt.
H	5.27	5.35	—	5.04 »
S	—	—	9.13	8.95 »

In Wasser und Alkohol leicht löslich. Die alkalischen Lösungen zeigen blaue Fluorescenz.

Saures Natriumsalz, $C_{10}H_5(OH)(CO_2H)(SO_3Na)$.

Wird eine warme Lösung der Säure mit gesättigter Kochsalzlösung im starken Ueberschuss versetzt, so fällt ein saures Salz aus, das aus heissem Wasser in seideglänzenden, dünnen, biegsamen Nadeln krystallisirt. Leicht löslich in Wasser. Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_7O_6SNa$
Na	7.84	7.94 pCt.

Das saure Baryumsalz $[C_{10}H_5(OH)(CO_2H)(SO_3-)]_2Ba$ bildet, durch Fällen der warmen Lösung der Säure mittelst Chlorbaryum erhalten, einen flockigen, mikrokrySTALLINISCHEN Niederschlag, der wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich ist. Nach dem Trocknen bei 120° ergab das Salz folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{14}O_{12}S_2Ba$
Ba	20.71	20.43 pCt.

Die neutralen Salze entstehen beim Behandeln der Sulfosäure mit Carbonaten.

Neutrales Baryumsalz, $C_{10}H_5(OH)CO_2SO_3 > Ba$.

In kaltem, wie in heissem Wasser nicht sehr löslich, krystallisirt in feinen, büschelartig gruppirten Nadeln. Der Metallgehalt des bei 120° getrockneten Salzes betrug:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_6O_6SBa$
Ba	33.77	34.01 pCt.

Ein basisches Natriumsalz $C_{10}H_5(ONa)(CO_2Na)(SO_3Na)$ wird erhalten durch Erwärmen der Säure mit Natronlauge im Ueberschuss. Von Letzterer befreit und gereinigt wird es, indem man wiederholt aus wenig kaltem Wasser umkrystallisirt und jedesmal auf Porcellan absaugt. Es bildet mehrere Centimeter lange, glasartige Nadeln, die an der Luft sehr schnell verwittern. Bei 120° getrocknet ergaben sie:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_5O_6SNa_3$
Na	20.73	20.69 pCt.

α -Oxynaphtoëdisulfosäure, $C_{10}H_4(OH)(CO_2H)(SO_3H)_2$.

Zu ihrer Darstellung wird unter Anwendung von 1 Theil fein zerriebener α -Oxynaphtoësäure und 4 Theilen rauchender Schwefelsäure in gleicher Weise verfahren, wie oben für die Monosulfosäure. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Lösung erst dick, dann wieder dünnflüssig und zuletzt von Neuem dickflüssig, wahrscheinlich entsprechend dem nacheinander statthabenden Eintritt der Sulfurylgruppen. Aus wenig warmem Wasser wiederholt umkrystallisirt erhält man die Disulfosäure in prachtvoll weissen, sternförmig gruppirten Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die directe Krystallwasserbestimmung durch Trocknen bei erhöhter Temperatur gelang nicht, weil hierbei Zersetzung eintrat. Die Analyse der lufttrocknen Säure ergab einen Gehalt von 4 Molekülen Krystallwasser.

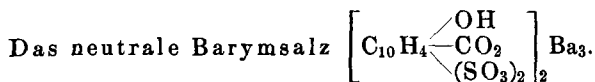
	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{11}H_8O_9S_2 + 4H_2O$
C	31.51	31.46	31.42 pCt.
H	4.07	4.05	3.82 »

Alkalische Lösungen fluoresciren stark blaugrün.

Das saure Kaliumsalz $C_{10}H_4(OH)(CO_2H)(SO_3K)_2$ fällt durch Versetzen der warmen Lösung der Säure mit gesättigter Chlorkaliumlösung in mikrokrystallinischen Flocken, die in heissem Wasser leicht löslich sind. Bei 120° getrocknet ergaben sie:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_8O_9S_2K_2$
K	18.52	18.44 pCt.

Bezüglich der Constitution der sauren Salze der Mono- und der Disulfosäure ist hier angenommen, dass in ihnen die Wasserstoffatome der Sulfurylgruppen, nicht der Carboxylgruppe, durch Metall ersetzt sind, und zwar deshalb, weil die Zahl der Metallvalenzen in diesen Salzen immer der Zahl der Sulfurylgruppen entsprechend gefunden worden sind.



wird durch Neutralisiren der in vielem warmen Wasser gelösten Disulfosäure mit Baryumcarbonat erhalten und krystallisirt in zu Warzen gruppirten Nadeln. Nicht sehr löslich in Wasser. Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes ergab:

Gefunden	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_{16}\text{S}_2\text{Ba}_3$
Ba 37.48	37.35 pCt.

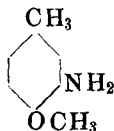
Die isomere β -Oxynaphtoësäure ergab in ähnlicher Weise Sulfosäuren, mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

160. Ludwig Limpach: Zur Kenntniss des Amido-*p*-kressolmethyläthers.

(Eingegangen am 28. März.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich die Stellung der Amidogruppe im Amido-*p*-kressolmethyläther durch Ueberführen des letzteren in eine bereits bekannte Oxytoluylsäure und die Constitution des Amido-*p*-kressolmethyläthers als:



bewiesen. Die vorliegende Arbeit bezweckte die Stelle des Eintritts einer Nitrogruppe in diese Verbindung aufzuklären.

Je nachdem dabei die Nitrogruppe zur Amidogruppe entweder in die Meta- oder in die Para- (resp. Ortho-) Stellung tritt, musste man nach Abspaltung der Amid- und darauf folgende Reduction der Nitro-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 348.