

Das Imid, $C_{10}H_6(C_2O_2NH)$.

Erhitzt man das Amid in einem Glaskölbchen, so sublimirt das Imid in gelben, mehrere Centimeter langen Nadeln. Es löst sich schwer in Benzol und in Chloroform, aber ziemlich leicht in kochendem Eisessig. Es schmilzt bei 224° . Mit Resorcin und Zinkchlorid giebt es ein prachtvolles Fluorescein.

	Gefunden	Berechnet
C	73.00	73.09 pCt.
H	3.85	3.55 »
N	7.16	7.11 »

Upsala. Universitäts-Laboratorium.

364. P. T. Cleve: Beiträge zur Kenntniss der Monochlor-naphtalinsulfonsäuren.

(Eingegangen am 23. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Theoretisch sind 7 α - und 7 β -Chlorsulfonsäuren möglich und man kennt gegenwärtig 6 der α -Säuren und 2 der β -Säuren.

Die bisher bekannten α -Säuren sind:

1:2 - Säure, von mir 1891 aus 1:2 - Amidosulfonsäure erhalten (diese Berichte XXIV, 3474).

1:3 - Säure, von mir 1888 aus der entsprechenden Amidosäure bekommen (diese Berichte XXI, 3273).

1:4 - Säure, von Arnell (Bull. XXXIX, 62; diese Berichte XVII, Ref. 47; Öfvers. af K. Svenska Vet. Akad. Förhandl. 1883, No. 3, S. 63) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf α -Monochlornaphtalin 1883 erhalten, von mir 1886 (diese Berichte XX, 73) aus Naphthionsäure dargestellt.

1:5 - Säure, von mir 1886 aus 1:5 - Amidosulfonsäure (diese Berichte XX, 72), von Arnell 1889 (Bidrag ties kändedom om Naftalins Klorsulfosyror Inaug. Diss. Upsala 1889, S. 9) aus α -Monochlornaphtalin und Schwefelsäure und von Hellström 1889 (Öfvers. af K. Svenska Vet. Akad. Förhandl. 1889, No. 2, S. 113) aus 1:2:5-Chlordiazonaphtalinsulfonsäure erhalten.

1:6 - Säure, von mir 1886 (diese Berichte XX, 74) aus 1:6 - Amidosäure erhalten.

1:8 - Säure wurde von mir 1889 (diese Berichte XXIII, 962) durch Behandlung des Kaliumsalzes der 1:8 - Nitrosulfonsäure mit Phosphorpentachlorid erhalten.

Es fehlt somit nur die 1:7 - Säure, welche ich im Folgenden beschreiben werde.

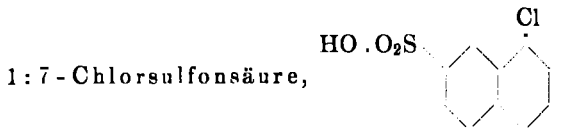
Die bisher beschriebenen β -Säuren sind:

2:6 - Säure, von Arnell 1885 (Bull. XLV, 184) aus β -Chlor-naphtalin und Schwefelsäure dargestellt, von Forsling 1887 (diese Berichte XX, 80) aus der Brönner'schen Amidosulfonsäure dargestellt.

2:8 - Säure, von Arnell 1885 (Bull. XLV, 184; Bidrag u. s. w. S. 24) aus Schwefelsäure und β -Chlornaphtalin dargestellt.

Schliesslich hat Armstrong (Third Report for the investigation of isomeric Naphtaline-Derivatives Brit. Ass. 1888, S. 2) die Schmelzpunkte der Chloride, der 2:5- und der 2:7 - Säure angegeben.

Die letzten zwei Säuren habe ich dargestellt und untersucht. Sie werden im Folgenden beschrieben werden.



Die Säure wurde mittelst Sandmeyer's Methode aus der 1:7 - Amido-(oder θ -)säure dargestellt. Die freie Säure ist leicht löslich und bildet warzenähnliche Aggregate von dicht vereinigten Nadeln.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_6Cl \cdot SO_3K$, lange, feine, ziemlich leicht lösliche wasserfreie Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
K	13.60	13.94 pCt.

Das Silbersalz, $C_{10}H_6ClSO_3Ag$, ist leicht löslich und bildet dünne, glänzende Blättchen, welche wasserfrei sind.

	Gefunden	Berechnet
Ag	30.54	30.85 pCt.

Das Baryumsalz, $[C_{10}H_6ClSO_3]_2Ba + 3H_2O$, ist leicht löslich in heissem Wasser und bildet dünne, glänzende Blättchen.

	Gefunden	Berechnet
Ba	20.01	20.33 pCt.
H ₂ O	8.25	8.01 »

Der Aethyläther, $C_{10}H_6ClSO_3 \cdot C_2H_5$, wurde durch Zersetzung des [Silbersalzes mit Aethyljodid dargestellt. Er krystallisirt aus Alkohol in grossen platten Prismen, welche bei 90° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	53.68	53.25 pCt.
H	4.38	4.07 »

Das Chlorid, $C_{10}H_6Cl \cdot SO_2Cl$, bildet grosse, wohl ausgebildete Krystalle, leicht löslich in Essigsäure, Benzol und Schwefelkohlenstoff, aber schwer löslich in Ligroin. Es schmilzt bei 94° .

	Gefunden	Berechnet
Cl	27.16	27.15 pCt.
S	12.38	12.27 »

Das Amid, $C_{10}H_6Cl \cdot SO_2NH_2$, wurde durch Kochen des Chlorids mit alkoholischem Ammoniak dargestellt. Feine Krystallnadeln, welche bei 181° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
N	5.73	5.81 pCt.



Die Säure wurde nach Sandmeyer's Methode aus der 2:5-Amidosäure erhalten. Sie krystallisirt aus einer concentrirten Lösung in ziemlich grossen tafelförmigen Krystallen.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_6Cl \cdot SO_3K + H_2O$, ziemlich leicht lösliche lange Nadeln, welche sehr schnell Krystallwasser verlieren (Gef. 5.27, ber. 6.03 pCt.). Im Exsiccator getrocknetes Salz ergab:

	Gefunden	Berechnet
K	13.83	13.94 pCt.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_6ClSO_3Na + H_2O$, bildet ziemlich leicht lösliche platte Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
Na	8.04	8.23 pCt.
H ₂ O	6.85	6.44 »

Das Silbersalz schießt in silberglänzenden, ziemlich löslichen Blättchen an.

Das Calciumsalz, $[C_{10}H_6ClSO_3]_2Ca + 2H_2O$, krystallisirt in schwer löslichen, fettglänzenden Schuppen.

	Gefunden	Berechnet
Ca	7.00	7.16 pCt.
H ₂ O	5.71	6.44 »

Das Baryumsalz, $[C_{10}H_6ClSO_3]_2Ba + 2H_2O$, bildet schwer lösliche, kugelförmige Aggregate dicht gedrängter Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
Ba	20.36	20.89 pCt.
H ₂ O	5.58	5.49 »

Das Zinksalz, $[C_{10}H_6ClSO_3]_2Zn + 6H_2O$, ist schwer löslich und krystallisirt in fettglänzenden Schuppen.

	Gefunden	Berechnet
Zn	9.74	9.91 pCt.
H ₂ O	16.55	16.47 »

Das Kupfersalz, $[C_{10}H_6ClSO_3]_2Cu + 7H_2O$, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer lösliche dünne Tafeln.

	Gefunden	Berechnet
Cu	8.95	9.39 pCt.
H ₂ O	18.86	18.76 »

Der Aethyläther, $C_{10}H_6ClSO_3 \cdot C_2H_5$, durch Zersetzung des Silbersalzes mit Aethyljodid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in grossen, ziemlich schwer löslichen Prismen, die bei 114.5° schmelzen.

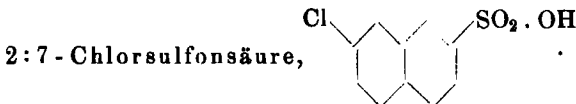
	Gefunden	Berechnet
C	53.00	53.25 pCt.
H	4.48	4.07 »

Das Chlorid, $C_{10}H_6ClSO_2Cl$, ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigsäure, schwer löslich in Ligroin. Es schmilzt bei 69° .

	Gefunden	Berechnet
Cl	27.06	27.15 pCt.
S	11.88	12.27 »

Das Amid, $C_{10}H_6ClSO_2 \cdot NH_2$, bildet silberglänzende Schuppen, welche bei 214° schmelzen. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol.

	Gefunden	Berechnet
N	5.92	5.81 pCt.



Diese Säure wurde mittels Sandmeyer's Methode aus der sog. *F*- oder *A*-Amidosäure erhalten. Die Säure krystallisirt aus einer concentrirten Lösung in grossen, sechsseitigen, tafelförmigen Krystallen, welche bei 68° schmelzen und 4 Mol. Wasser enthalten. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 118° .

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_6ClSO_3K + H_2O$, bildet lange, biegsame, in heissem Wasser leicht lösliche, in kaltem schwer lösliche Nadeln. Sie geben über Schwefelsäure alles Wasser ab.

	Gefunden	Berechnet
K	13.06	13.10 pCt.
H ₂ O	5.99	6.03 »

Das Natriumsalz bildet lange, seideglänzende Nadeln, welche 1 Mol. Krystallwasser zu enthalten scheinen.

Das Silbersalz, $C_{10}H_6ClSO_3Ag$, krystallisirt in dünnen, silberglänzenden Blättchen, welche in heissem Wasser ziemlich löslich sind.

	Gefunden	Berechnet
Ag	30.43	30.85 pCt.

Das Magnesiumsalz, $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Mg + 8H_2O$, bildet schwer lösliche Nadeln, welche über Schwefelsäure nicht verwittern und bei 130° 6 Mol. Wasser abgeben.

	Gefunden	Berechnet
Mg	3.74	3.69 pCt.
H ₂ O	22.53	22.13 »

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Ca + 8H_2O$, schießt in wohl ausgebildeten, ziemlich leicht löslichen, verwitternden Tafeln an.

	Gefunden	Berechnet
Ca	5.92	6.00 pCt.
H ₂ O	20.97	21.60 »

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Ba + H_2O$, ist sehr schwer löslich, auch in kochendem Wasser, und krystallisirt in kleinen, platten Nadeln, welche nicht verwittern, aber alles Wasser bei 130° abgeben (Gef. 2.75; Ber. 2.15 pCt.). Wasserfreies Salz gab:

	Gefunden	Berechnet
Ba	22.15	22.11 pCt.

Das Bleisalz bildet kleine, platte, sehr schwer lösliche, nicht verwitternde Nadeln, welche 2 Mol. Krystallwasser zu enthalten scheinen (Gef. 4.78; Ber. 4.96).

Das Zinksalz, $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Zn + 8H_2O$, krystallisirt in schwer löslichen, glänzenden, nicht verwitternden Nadeln, welche bei 130° 6 Mol. Wasser abgeben.

	Gefunden	Berechnet
Zn	9.50	9.39 pCt.
H ₂ O	20.83	20.82 »

Das Kupfersalz, $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Cu + 8H_2O$, bildet dünne Schuppen, welche sich in heissem Wasser leicht lösen und bei 130° 6 Mol. Wasser abgeben.

	Gefunden	Berechnet
Cu	9.16	9.13 pCt.
H ₂ O	20.20	20.87 »

Der Methyläther, $C_{10}H_6Cl.SO_3.CH_3$, wurde durch Einwirkung von Methyljodid auf das Silbersalz erhalten. Wohl ausgebildete, in Alkohol ziemlich lösliche Krystalle, welche bei 89° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	51.27	51.48 pCt.
H	3.78	3.51 »

Der Aethyläther, $C_{10}H_6Cl.SO_3.C_2H_5$, gleicht dem Methyläther und schmilzt bei 65° .

	Gefunden	Berechnet
C	52.89	53.25 pCt.
H	4.18	4.07 »

Das Chlorid, $C_{10}H_6Cl.SO_2Cl$, bildet grosse, sehr gut ausgebildete Krystalle, welche sich in Eisessig, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht lösen. Es schmilzt bei 86.5° .

	Gefunden	Berechnet
Cl	26.91	27.15 pCt.
S	12.34	12.27 »

Das Amid, $C_{10}H_6ClSO_2NH_2$, bildet mikroskopische, dicke, in Alkohol leicht lösliche Prismen, welche bei 176° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
N	5.88	5.81 pCt.

Uebersicht der Schmelzpunkte der Derivate der bisher bekannten Naphtalinmonochlorsulfonsäuren.

Säure	Chlorid	Amid	Methyläther	Aethyläther
1 : 2	80°	über 250°	—	104°
1 : 3	106	168	—	$(76^{\circ})79^{\circ}$
1 : 4	95	187	83°	104
1 : 5	95	226	—	46
1 : 6	115	216	—	111
1 : 7	94	181	—	90
1 : 8	101	197	70	67.5
2 : 5	69	214	—	114.5
2 : 6	110	184	89	79
2 : 7	86.5	176	89	65
2 : 8	129	235	115	90

Upsala. Universitäts-Laboratorium.