

In den Besitz von reinem α - und β -Dinitronaphtalin gelangt, unternahmen wir die Entscheidung der Frage: aus welchem der erwähnten Dinitronaphtaline entsteht Naphtocyaninsäure?

In Beilstein's Handbuch wird das α -Derivat als Muttersubstanz dieses Farbstoffs angedeutet, jedoch ist die Angabe mit einem Fragezeichen versehen.

Wir fanden, dass thatsächlich nur das β -Dinitronaphtalin mit Cyankalium in der von Mühlhäuser angegebenen Art behandelt, eine Substanz liefert, die der Naphtocyaninsäure entspricht. Wird das erwähnte Dinitronaphtalin in Alkohol gelöst und mit einer wässrigen Lösung des Cyankaliums versetzt, so beobachtet man sofort eine rothe Färbung, die alsbald beim Kochen in Grün und schliesslich in Blau übergeht. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich dann das blau gefärbte naphtocyaninsaure Kalium mit allen von dem Entdecker desselben angegebenen Eigenschaften ab.

Das α -Dinitronaphtalin wird anscheinend ebenfalls von Cyankalium angegriffen, wenn auch schwieriger, jedoch ist die entstehende Substanz von dem naphtocyaninsaurem Kalium verschieden.

Kersal, Manchester.

642. W. Koenigs und Carl Meyer: Ueber die Sulfocamphylsäure. III.

[Mitgetheilt von W. Koenigs aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

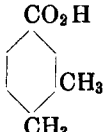
(Eingegangen am 27. December.)

Die durch Erwärmen von Camphersäure mit concentrirter Schwefelsäure entstehende Sulfocamphylsäure, $C_9H_{16}SO_6$, ist zweibasisch. Sie enthält ein Carboxyl und eine Sulfogruppe. Da sie beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren keine Schwefelsäure abspaltet, so ist die Sulfogruppe als an Kohlenstoff und nicht an Sauerstoff gebunden anzunehmen. In welcher Weise nun das sechste Sauerstoffatom gebunden ist, liess sich aus dem bisher bekannten Verhalten der Säure nicht ersehen. Frühere Versuche über die Einwirkung von Phosphorchloriden, von Essigsäureanhydrid, von Jodwasserstoff und Phosphor, die ich mit Hrn. Dr. J. Hoerlin anstellte, hatten keine befriedigenden Aufschlüsse ergeben. Mehr Aussicht auf Erfolg schien das Studium der bisher unbekanntesten Ester der Sulfocamphylsäure zu bieten, welche Hr. Carl Meyer darstellte.

Die Analyse des aus dem Silbersalz gewonnenen neutralen und sauren Methylesters zeigte, dass dieselben die Elemente von 1 Molekül Wasser weniger enthielten, als erwartet war. Daraufhin wurde die

Sulfocamphylsäure selbst, welche bekanntlich bei 100° 2 Moleküle Krystallwasser verliert und dann die Zusammensetzung $C_9H_{16}SO_6$ besitzt, im Toluolbade bei $106-108^{\circ}$ bis zu constantem Gewicht erwärmt. In der That verliert dieselbe unter diesen Umständen ein weiteres Molekül Wasser. Die Zusammensetzung der wasserfreien Säure entspricht der Formel $C_9H_{14}SO_5$ oder $C_8H_{12} \begin{matrix} CO_2H \\ S O_3H \end{matrix}$. Die aus Wasser oder besser aus Essigäther krystallisirte Säure enthält also 3 Moleküle Krystallwasser, $C_9H_{14}SO_5 + 3aq$, von welchen sie 2 Moleküle bei 100° , das letzte bei $106-108^{\circ}$ verliert.

Wie schon früher berichtet, spaltet die Sulfocamphylsäure unter dem Einfluss von überhitztem Wasserdampf bei $170-190^{\circ}$ die Sulfo-Gruppe in Form von Schwefelsäure ab und geht über in die sogen. Isolauronolsäure, $C_8H_{13}CO_2H$. Durch vorsichtige Oxydation mit eiskalter, verdünnter Chamäleonlösung konnten wir nun aus dieser Verbindung eine prächtig krystallisirte, neue Säure $C_9H_{12}O_3$ gewinnen, welche ausser dem Carboxyl noch eine Keto- oder eine Aldehydgruppe enthält. Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade geht dieselbe unter Abspaltung von 1 Molekül Wasser über in eine aromatische Säure $C_9H_{10}O_2$, welche die grösste Ueber-

einstimmung mit der sogen. *p*-Xylylsäure  zeigt.

Den der Sulfocamphylsäure zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff C_8H_{14} hat Damsky früher¹⁾ gleichzeitig mit einem Keton durch Destillation des Ammoniaksalzes mit Salmiak erhalten. In sehr glatter Weise erhielten wir denselben Kohlenwasserstoff aus der Isolauronolsäure oder bequemer direct aus der Sulfocamphylsäure durch Erhitzen mit einer wässrigen Phosphorsäurelösung auf $170-180^{\circ}$. Mit dem eingehenden Studium desselben, sowie der Isolauronolsäure sind wir zur Zeit noch beschäftigt.

Die Sulfocamphylsäure wurde in der früher beschriebenen Weise dargestellt und gereinigt²⁾. Die bei 100° getrocknete Säure enthält 42.85 pCt. C und 6.34 pCt. H (ber. für $C_9H_{16}SO_6$ 42.86 pCt. C und 6.35 pCt. H). Dieselbe erlitt nach dem Erhitzen im Toluolbad (bei $106-108^{\circ}$), bis zum constanten Gewicht, einen Gewichtsverlust von 7.33 pCt. (ber. für 1 Molekül Wasser 7.14 pCt.) und enthielt dann 45.90 pCt. C und 6.12 pCt. H (ber. für $C_9H_{14}SO_5$ 46.15 pCt. C und 5.98 pCt. H).

¹⁾ Diese Berichte 20, 2959.

²⁾ Diese Berichte 26, 812.

Methylester der Sulfocamphylsäure.

Durch Erwärmen von neutralem sulfocamphylsaurem Silber mit überschüssigem Jodmethyl und Benzol unter Rückfluss und bei einem geringen Ueberdruck von einigen Centimetern Quecksilber entstehen gleichzeitig der neutrale und saure Methylester, die durch kalte Soda-lösung getrennt werden. Der neutrale Ester krystallisirt aus Aether auf Zusatz von Ligroïn und schmilzt bei 72°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}SO_5(CH_3)_2$.

Procente: C 50.38, H 6.87.

Gef. » » 50.31, » 7.24.

Der saure Ester schmilzt bei 140°; er krystallisirt aus Aether oder besser aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn.

Wasser löst den sauren Ester ziemlich schwer, den neutralen kaum. Beim Kochen mit Wasser und etwas Alkohol nimmt die anfangs neutral reagirende Lösung rasch saure Reaction an. Schneller findet die Verseifung durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure statt, wobei die Sulfocamphylsäure regenerirt wird.

Dass die Sulfocamphylsäure eine ungesättigte Verbindung ist, ergiebt sich aus ihrem Verhalten gegen Permanganat, welches schon bei 0° momentan entfärbt wird. W. H. Perkin jr.¹⁾ hat die dabei entstehenden Producte genauer untersucht.

Oxydation der Isolauronolsäure.

Diese Säure wurde in verdünnter Sodalösung unter Köhlen mit Eis und fortwährendem Rühren (mittels einer Turbine) tropfenweise mit einer 4procentigen Chamäleonlösung versetzt, bis die Entfärbung nur mehr träge vor sich ging. Dazu wurden etwa 34—35 ccm Permanganat verbraucht (1.4 Theile). Dann wurde aufgeköcht, vom Manganniederschlag abfiltrirt, das Filtrat eingeeengt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Die beim Verdunsten des Aethers hinterbleibende neue Säure wird von etwas unveränderter Isolauronolsäure durch kurze Behandlung mit Wasserdampf befreit. Aus heissem Wasser krystallisirt die neue Säure in schönen, gelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 132°. Sie schmilzt unter kochendem Wasser, mit Wasserdampf ist sie nur schwer flüchtig. Von Aether, Alkohol und Benzol wird sie leicht aufgenommen, während sie in kaltem Wasser ziemlich wenig löslich ist. Sie enthält kein Krystallwasser. Zur Analyse wurde sie bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}O_3$.

Procente: C 64.28, H 7.14.

Gef. » » 63.96, 64.19, » 7.35, 7.46.

Die Säure ist einbasisch. Aus dem leicht löslichen, krystallisirten Kalksalz wurde mittels Silbernitratlösung das ziemlich schwer lösliche

¹⁾ Proceedings of the Chemical Society 1893/94, pg. 110.

Silbersalz als weisser, krystallinischer, gegen Licht empfindlicher Niederschlag gefällt. Das im Vacuumexsiccator getrocknete Salz hinterliess beim Glühen 39.55 pCt. Ag (ber. für $C_9H_{11}AgO_3$ 39.27 pCt. Ag). Das Silbersalz lässt sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren, wobei allerdings eine geringe Menge metallischen Silbers abgeschieden wird. Erwärmt man die Lösung der Säure in überschüssiger Natron- oder Kalilauge, so findet allmählich starke Dunkelfärbung und Verharzung statt.

Die Säure reagirt leicht mit Phenylhydrazin und mit Semicarbazid. Die durch Lösen in Soda, Ausfällen mit Essigsäure und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Phenylhydrazinverbindung stellt gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 199^0 (nicht sehr scharf) dar. Die Semicarbazidverbindung scheidet sich bei mehrstündigem Stehen einer Lösung der Säure, die mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat versetzt wurde, als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der bei $248-250^0$ unter Zersetzung schmilzt.

Die Säure reducirt ammoniakalische Silberoxydlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen unter schöner Spiegelbildung. Eine mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung bleibt auch nach Zusatz der Säure farblos. Bei Behandlung mit Soda oder Natronlauge und Jod liess sich kein Jodoform nachweisen. Weitere Versuche müssen entscheiden, ob hier eine Keto- oder Aldehydsäure vorliegt. Um dieselbe kurz bezeichnen zu können, wollen wir sie vorläufig Isolauronsäure nennen.

Die Ausbeute betrug bis zu 62 pCt der angewandten Isolauronolsäure. Daneben bildet sich eine geringe Menge Oxalsäure; flüchtige Säuren treten kaum auf. Uebrigens scheint bei der von uns durchgeführten Oxydation der Isolauronolsäure zunächst eine leichter in Wasser lösliche, ölige Säure zu entstehen, die erst beim Erwärmen der schwach alkalischen oder verdünnt schwefelsauren Lösung in die schwerer lösliche, leicht krystallisirte Isolauronsäure übergeht.

Durch Natriumamalgam wird die Isolauronsäure in Sodalösung leicht angegriffen. Die Untersuchung der so entstehenden Reductionsproducte steht einstweilen noch aus.

Ueberführung der Isolauronsäure in *p*-Xylylsäure.

Je 1 g wird mit 8—10 Th. reiner concentrirter Schwefelsäure 1 Stunde im Wasserbade erwärmt, wobei schweflige Säure auftritt. Die dunkelgefärbte Flüssigkeit giesst man auf Eisstückchen, extrahirt den ausgeschiedenen, pulvrigen Körper mit Aether, entzieht letzterem die organische Säure durch Soda und versetzt die alkalische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Permanganat bis zur bleibenden Rothfärbung; dadurch werden anhaftende Verunreinigungen zerstört. Die vom Manganniederschlag abfiltrirte Lösung wird mit Schwefel-

säure angesäuert und die ausfallende, schwer lösliche Säure mit Wasserdampf destillirt. Im Rückstand bleibt eine bräunlich gefärbte, im heissen Wasser lösliche Säure, die ein gut krystallisirtes Kalksalz und ein aus heissem Wasser krystallisirtes Silbersalz bildet; zu einer eingehenden Untersuchung reichte die Menge bisher noch nicht aus.

Die mit Wasserdampf überdestillirte, farblose Säure ist undeutlich krystallinisch, aus Alkohol fällt sie auf Zusatz von heissem Wasser bis zur bleibenden Trübung als weisses, lockeres, krystallinisches Pulver aus. In Wasser ist sie fast unlöslich, auch in heissem. Sie schmilzt bei 165—166° und sublimirt unzersetzt in kleinen, mikroskopischen Täfelchen. Die Verbrennung der bei 100° getrockneten Substanz ergab Zahlen, die zur Formel $C_9H_{10}O_2$ stimmen.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}O_2$.

	Procente: C 72.00,	H 6.67.
Gef.	» 71.64, 71.82,	» 6.99, 7.04.

Die Säure ist beständig gegen kalte Chamäleonlösung, von Aether wird sie leicht aufgenommen. Dem Schmelzpunkt nach könnte dieselbe Mesitylsäure sein, indessen weisen die Eigenschaften und der Krystallwassergehalt des Kalk- und Barytsalzes darauf hin, dass nicht die Mesitylsäure, sondern die isomere *p*-Xylylsäure vorliegt, deren Schmelzpunkt von Fittig und Laubinger zu 163°¹⁾, von Lellmann & Benz²⁾ aber zu 166° angegeben wird.

Das Kalksalz ist in heissem Wasser bedeutend leichter löslich als in kaltem und scheidet sich beim Erkalten in langen, schönen, milchweissen Spiessen aus, die zu sternförmig angeordneten Büscheln zusammengewachsen sind. Das lufttrockne Salz verlor beim Trocknen bei 150—160° 15.87 pCt. Wasser, entsprechend 3½ Mol. Krystallwasser (15.71 ber.) und enthielt dann 11.94 pCt. Ca (ber. für $(C_9H_9O_2)_2 Ca$ 11.83 pCt.) Das Barytsalz ist leichter löslich als das Kalksalz, es krystallisirt aus concentrirter heisser Lösung mit 4 Mol. Krystallwasser, welche bei 150—160° entweichen (gef. 14.41 pCt. Verlust, ber. für $(C_9H_9O_2)_2 Ba + 4aq$ 14.20 H_2O .) Das so getrocknete Salz enthielt 31.84 pCt. Ba (ber. für $(C_9H_9O_2)_2 Ba$ 31.49 pCt. Ba). Das Blei-, Kupfer-, Quecksilberoxyd- und Silbersalz sind schwer löslich und lassen sich aus heissem Wasser umkrystallisiren. Das Silbersalz scheidet sich beim Erkalten in glänzenden, feinen Nadelchen ab. Die *p*-Xylylsäure entsteht aus der Isolauronsäure durch Entziehung der Elemente von einem Mol. Wasser.

Die Ausbeute beträgt nur etwa 17 pCt.

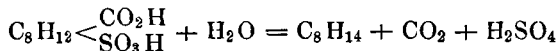
Kohlenwasserstoff aus Sulfocamphylsäure.

Wenn man die Sulfocamphylsäure mit einer 25procentigen wässrigen Phosphorsäure und etwas mehr Baryt, als zur Bindung der

¹⁾ Ann. d. Chem. 151, 275.

²⁾ Diese Berichte 24, 2115.

freiwerdenden Schwefelsäure erforderlich ist, im Einschmelzrohr auf 170—180° erhitzt, so entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure und Schwefelsäure der Kohlenwasserstoff C_8H_{14} in einer Ausbeute von ca. 50 pCt. der Theorie nach der Gleichung:



Zur Darstellung empfiehlt es sich, etwa 4—5 g der Sulfocamphylsäure zu nehmen, da bei grösseren Mengen zu starker Druck herrschen würde. Neben der beim Öffnen der Röhren entweichenden Kohlensäure wurde durch den Geruch und mittels Bleiacetatpapiers Schwefelwasserstoff nachgewiesen.

Friedel und Crafts¹⁾ haben bereits einige aromatische Sulfosäuren, resp. deren Alkalisalze mittels Phosphorsäure und überhitzten Wasserdampfes gespalten in Schwefelsäure und die betreffenden Kohlenwasserstoffe. Im vorliegenden Falle erfolgt die Spaltung im offenen Gefäss im überhitzten Wasserdampfstrom nur sehr wenig glatt. Geringe Mengen des Kohlenwasserstoffes C_8H_{14} bilden sich auch schon bei der Darstellung der Isolauronsäure.

Derselbe destillirt sehr leicht mit Wasserdampf über als ein leichtes, bewegliches, farbloses Oel, welches abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und über Natrium rectificirt wurde. Sdp. 108—110°.

Analyse: Ber. für C_8H_{14} .

Procente: C 87.27, H 12.73.

Gef. » 87.26, 87.59, » 12.61, 12.59.

Die Dampfdichtebestimmung, nach V. Meyer's Methode im Xyoldampfe ausgeführt, führte zum Moleculargewicht 124 (ber. 110). Das specifische Gewicht wurde durch die Westphal'sche Waage ermittelt und bei 15° zu 0.7955 gefunden.

Nach alledem darf man die von uns erhaltene Verbindung als identisch ansehen mit dem Kohlenwasserstoff C_8H_{14} , welchen Damsky durch Destillation des sulfocamphylsauren Ammoniaks mit Salmiak erhalten hat. Unser Kohlenwasserstoff weist ebenfalls alle Merkmale einer ungesättigten Verbindung auf. Er wird von Permanganat schon in der Kälte augenblicklich angegriffen. Schüttelt man ihn mit rauchender, durch Quecksilber entfärbter Jodwasserstoffsäure, so scheiden sich nach kurzer Zeit bräunliche Krystalle ab, die sich beim Liegen an der Luft ziemlich schnell verflüchtigen. Schon Damsky hat auf die Fähigkeit des von ihm erhaltenen Kohlenwasserstoffes C_8H_{14} hingewiesen, sich mit Brom, mit Brom- und Chlorwasserstoff zu leicht zersetzlichen Additionsproducten zu verbinden.

Verdünnte Salpetersäure wirkt lebhaft oxydirend ein; die Untersuchung der dabei gebildeten Producte steht noch aus.

¹⁾ Compt. rend. 109, 95—99.