

wurde *m*-Nitrobenzoësäure untersucht und die Bildung von Nitrobenzol constatirt.

Eine weitere Mittheilung von Schall über die Elektrolyse aromatischer Carbonsäuren liegt in der Bildung von Diphenyl bei der Elektrolyse von Natriumbenzoat, gelöst in geschmolzener Benzoësäure, vor¹⁾. Man wird nicht fehlgehen, wenn man diese Bildung von Diphenyl vorzugsweise pyrochemischen Reactionen zuweist, indem es aus dem primär gebildeten Benzol entsteht. Auch hier zeigt es sich, dass bei der Einwirkung von Kalium auf geschmolzene Benzoësäure geringe Mengen Benzol gebildet werden. Wir haben also den gleichen Vorgang wie bei der *o*-Nitrobenzoësäure anzunehmen, gleichzeitig aber die Bildung von Biphenyl der durch die Stromwärme bedingten Erhitzung des Elektrolyten zuzuschreiben.

Die Bildung des der Carbonsäure zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs, durch die Einwirkung von Alkalimetall auf die geschmolzene Carbonsäure resp. deren Salze, scheint eine allgemein gültige Reaction zu sein. Es lässt sich in manchen Fällen schwer unterscheiden, ob diese Bildung auf durchgreifende Reaction des Alkalimetalls zu setzen ist oder theilweise bedingt ist durch die durch die Reaction herbeigeführte Temperatursteigerung.

Gerade die Einwirkung auf aromatische Säuren, wie Salicylsäure, Anthranilsäure, theilweise auch Benzoësäure, die bei der Destillation bereits die zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe liefern, kann nur auf Grund quantitativer Versuche eindeutig entschieden werden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Zürich, 15. Januar 1904. Elektrochemisches Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums.

54. M. Dünschmann: Ueber Anthrachinon- α -monosulfosäure.

(Eingegangen am 28. Januar 1904.)

Im Heft Nr. 16 des vorigen Jahrganges dieser Berichte (S. 4194) veröffentlicht M. Iljinski eine Abhandlung über die Darstellung isomerer α -Sulfosäuren des Anthrachinons unter Anwendung von Quecksilber als Contactsubstanz.

Im Eingange seiner Mittheilung behauptet er, dass es bisher unmöglich war, durch Sulfiren von Anthrachinon zu anderen als in der *m*-Stellung substituirten Derivaten zu gelangen, und stützt sich dabei

¹⁾ Zeitschr. für Elektrochemie 6, 102.

auf eine Angabe von Gnehm in seiner Bearbeitung der Anthracenfarbstoffe für das Richard Meyer'sche Handbuch.

Es wurde wohl bisher allgemein angenommen, dass beim Sulfiren auf »Blaustich« ausser der β -Monosulfosäure nur die beiden β -Disulfosäuren 2.6 und 2.7, je nach der Stärke des verwendeten Oleums und der beim Sulfiren eingehaltenen Temperatur in wechselnden Mengen, entstehen. Die Reaction ist aber in Wirklichkeit nicht so einfach. Neben den β -Sulfosäuren entsteht die α -Monosulfosäure, wenn auch in geringerer Menge, und daneben werden in Folge der nicht zu vermeidenden oxydirenden Wirkung des Schwefelsäureanhydrids auch noch Oxysulfosäuren, insbesondere eine gut charakterisirte Oxyanthrachinon-disulfosäure, gebildet.

Die Reindarstellung der α -Monosulfosäure wird durch den Umstand erschwert, dass man es mit einem Gemenge der verschiedensten Sulfosäuren zu thun hat, deren Löslichkeitsverhältnisse zum Theil sehr nahe liegen. Hat man den grössten Theil »Silbersalz« (Natriumsalz der gewöhnlichen β -Monosulfosäure) durch Einengen der Laugen und Krystallisirenlassen abgetrennt, so kann man durch weiteres Eindampfen und Krystallisirenlassen bewirken, dass die Endlange im wesentlichen nur noch die durch die grosse Löslichkeit ihres Natriumsalzes ausgezeichnete 2.7-Disulfosäure enthält. Die mittlere Fraction bildet dann ein Gemenge von vorwiegend 2.6-anthrachinondisulfosaurem mit α - und β -anthrachinonmonosulfosaurem Natrium und den Natriumsalzen von Oxyanthrachinonsulfosäuren. Versetzt man eine heiss gesättigte Lösung dieses Salzgemenges mit 10 pCt. einer 45-procentigen Natronlauge und lässt auf 50—55° abkühlen, so scheidet sich der grösste Theil des 2.6-disulfosauren Natriums mit dem »Silbersalz« aus. Aus der Mutterlange krystallisirt beim Erkalten α -monosulfosaures Natrium. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus schwach sodaalkalischer Lösung erhält man es rein, in meist goldgelb schimmernden Blättchen. Es ist in reinem Zustande bedeutend schwerer löslich als das »Silbersalz«.

β -Monosulfosaures Natrium.

100 ccm	einer	heiss gesättigten,	wässrigen	Lösung	enthalten	21 g	Salz.
100	»	»	kalt	»	»	»	»
						0.83 g	Salz.

α -Monosulfosaures Natrium.

100 ccm	einer	heiss gesättigten,	wässrigen	Lösung	enthalten	5.1 g.
100	»	»	kalt	»	»	»
						0.53 g.

Die α -Monosulfosäure zeigt ferner einen bemerkenswerthen Unterschied gegenüber der Säure des »Silbersalzes« in ihrem Verhalten gegen Ammoniak und Zinkstaub. Uebergiesst man α -Salz mit Ammoniak und setzt etwas Zinkstaub hinzu, so entsteht eine tief rothgelbe

Färbung, während das β -Salz im gleichen Falle eine braungelbe Färbung giebt.

Der Nachweis der α -Stellung wurde dadurch erbracht, dass das Salz durch Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck nach dem den Höchster Farbwerken patentirten Verfahren (D. R.-P. 106505) in Erythroxyanthrachinon übergeführt wurde. Auch hierbei zeigt sich die grössere Reactionsfähigkeit der α -Verbindungen, da die Abspaltung der Sulfogruppe schon bei 130—140° vor sich geht, während Kalkmilch bei dieser Temperatur auf »Silbersalz« noch ohne Einwirkung ist.

Die Existenz der α -Monosulfosäure ist uns schon seit längerer Zeit bekannt. Dies war für mich der Grund, nach einer directen Darstellungsmethode der α -Sulfosäuren zu suchen, die von mir anfangs October 1902 ebenfalls in der Anwendung von Quecksilber als Contactsubstanz gefunden wurde¹⁾.

Es dürfte nach Vorstehendem der Satz, dass beim Sulfiren von Anthrachinon nur β -Sulfosäuren entstehen, dahin zu modificiren sein, dass überwiegend β -Sulfosäuren entstehen. Es war ja von vornherein ziemlich unwahrscheinlich, dass sich beim Sulfiren keine α -Derivate bilden sollten, da beim Nitriren von Anthrachinon bekanntermaassen α -Derivate entstehen und Nitro- und Sulfo-Gruppen bei Substitutionen im allgemeinen zunächst dieselben Stellungen einnehmen.

Höchst a. M., Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.

55. Friedrich J. Alway: Ueber Nitrosobenzoësäuren.

[Vorläufige Mitth.²⁾ aus dem chem. Labor. der Nebraska Wesleyan Univers.]

(Eingegangen am 18. Januar 1904.)

Vor kurzer Zeit habe ich die Darstellung von *o*-, *m*- und *p*-Nitrosobenzoësäureestern³⁾ aus den entsprechenden Nitrobenzoësäureestern beschrieben. Nach ähnlichem Verfahren kann man die Nitrosobenzoësäuren nicht erhalten, da sie mit Wasserdampf nicht flüchtig sind. Ciamician und Silber⁴⁾ haben *o*-Nitrosobenzoësäure durch die Ein-

¹⁾ Das Verfahren bildet die Grundlage für verschiedene Patente und Patentanmeldungen der Höchster Farbwerke (D. R.-P. 148875, Verfahren zur Darstellung von 1.5- bzw. 1.8-Amidooxyanthrachinon etc.).

²⁾ Eine ausführliche Wiedergabe meiner Untersuchungen über die Nitrosoverbindungen wird in der nächsten Zeit an anderer Stelle erfolgen.

³⁾ Diese Berichte 36, 2312 [1903].

⁴⁾ Diese Berichte 34, 2040 [1901]; 35, 1080, 1897, 3596 [1902].