

# 17. P. T. Cleve: Ueber eine Verbindung von Chinaldin mit Formamid.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Vermischt man äquivalente Mengen von Chinaldin und Formamid, so erhält man fast augenblicklich eine feste, weisse Krystallmasse, die in Alkohol sehr löslich ist.

Die Lösung setzt bei freiwilligem Verdampfen strahlenförmig verbundene Nadeln ab, welche bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:  $C_9H_6NCH_3 \cdot CHONH_2$

|    | Berechnet für | Gefunden   |
|----|---------------|------------|
| C  | 70.44         | 70.21 pCt. |
| H  | 6.54          | 6.38 »     |
| N  | 14.77         | 14.89 »    |
| (O | 8.25)         | 8.52 »     |

Die Substanz scheint von Wasser zersetzt zu werden und giebt damit ein Oel, welches Chinaldin zu sein scheint. In Alkohol, Aether und Chloroform löst sie sich leicht und schiesst beim Verdunsten des Lösungsmittels in Nadeln an. Schmelzpunkt  $76^\circ$ . Beim Erhitzen im Sublimationsapparate setzt sie ölige Tropfen ab, die bald krystallinisch werden. Die Verbindung riecht stets nach Chinaldin und scheint bei gewöhnlicher Temperatur zu verdampfen. Wenn man diese Verbindung nicht als »molekular« auffassen will, kann man vielleicht die Formel  $C_9H_6CH_3\overset{\vee}{N} = C < \begin{smallmatrix} OH \\ NH_2 \end{smallmatrix}$  als wahrscheinlich annehmen.

Diese Formel ist die eines Aldehydammoniaks. Die Untersuchung dieser Verbindung wird fortgesetzt.

Upsala, im December. Universitätslaboratorium.

# 18. S. Forsling: Ueber die Brönner'sche Amidonaphtalinsulfosäure.

(Eingegangen am 14. Januar.)

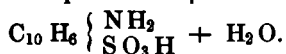
Die Firma Brönner in Frankfurt a. M. hat sich ein Verfahren patentiren lassen<sup>1)</sup>, eine  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure durch Einwirkung von Ammoniak bei  $180^\circ$  auf  $\beta$ -Naphtolsulfosäure darzustellen. Diese Säure ist noch nicht ausführlich untersucht und ich wünschte sie kennen zu lernen, weil ich mich mit dem Studium der isomeren  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäuren

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1517.

beschäftige. Das Material der nachfolgenden Untersuchung ist mir mit grösster Liberalität durch Vermittlung der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin von der Brönner'schen Fabrik in Frankfurt zur Verfügung gestellt worden und sage ich dafür meinen besten Dank.

Die mir zugesandte Säure war fast rein. Es wurde davon das Baryumsalz, das sehr schwer löslich ist, dargestellt und dieses nachher durch Salzsäure zersetzt.

$\beta$ -Amidonaphtalin- $\beta$ -Sulfosäure,



Die Säure ist in Wasser äusserst schwer löslich. Bei dem Ansäuern der Lösungen ihrer Salze fällt die Säure als farblose, seidenglänzende Blätter oder Schuppen aus, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten. Diese  $\beta$ -Amidonaphtalinsulfosäure unterscheidet sich in ihren Eigenschaften wesentlich von der aus  $\beta$ -Naphtylamin dargestellten, schwer löslichen Sulfosäure. Ihre Löslichkeit in Wasser ist viel geringer, und sowohl die Säure selbst als auch die meisten ihrer Salze zeichnen sich durch prachtvollen Seideglanz aus, der den Verbindungen der Säure aus  $\beta$ -Naphtylamin abgeht. Die wässrige Lösung der Säure ist blau fluorescirend.

Analyse der wasserfreien Säure:

|   | Gefunden | Berechnet  |
|---|----------|------------|
| C | 53.78    | 53.81 pCt. |
| H | 4.88     | 4.04 »     |
| N | 6.45     | 6.28 »     |
| S | 14.38    | 14.37 »    |

Die krystallisirte Säure verlor beim Trocknen 7.63 pCt. Wasser, berechnet 7.47 pCt.

Salze der  $\beta$ -Amidonaphtalinsulfosäure.

Die meisten Salze, welche ich hergestellt habe, besonders die Alkalisalze und die Salze der alkalischen Erden krystallisiren in prachtvollen, seidenglänzenden Nadeln oder Blättern. Die Salze sind überhaupt in Wasser schwer löslich. Ihre wässrigen Lösungen sind wie diejenige der Säure blau fluorescirend. Sie sind alle mit Ausnahme des Ammonsalzes sehr beständig und können ohne Zersetzung auf 180° C. erhitzt werden. Bei starkem Erhitzen liefern sie  $\beta$ -Naphtylamin.

Die Alkalisalze und die Salze der alkalischen Erden, sowie das Zinksalz sind aus der freien Sulfosäure mit den entsprechenden Carbonaten, die übrigen aus dem Natriumsalze der Sulfosäure mit einem in Wasser leicht löslichen Salze des entsprechenden Metalls hergestellt worden.

**Kaliumsalz**,  $C_{10}H_6NH_2SO_3K + H_2O$ . Es krystallisirt in langen, weissen, seideglänzenden Nadeln. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, indem 1 Theil Kaliumsalz gegen 40—45 Theile kalten Wassers erfordert. Im Exsiccator verliert das Salz sein gesammtes Krystallwasser.

Analyse:

|                  | Gefunden | Berechnet  |
|------------------|----------|------------|
| K                | 13.96    | 14.01 pCt. |
| H <sub>2</sub> O | 6.66     | 6.45 »     |

**Ammoniumsalz**,  $C_{10}H_6NH_2SO_3NH_4 + H_2O$ . Das Salz krystallisirt in breiten, weissen, seideglänzenden Nadeln. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Im Exsiccator verliert es wie das Kaliumsalz leicht seinen gesammtten Krystallwassergehalt. Auf 180° erhitzt giebt es Ammoniak ab, und freie Sulfosäure bleibt zurück.

Auf 110° C. getrocknetes Salz gab bei der Analyse:

|   | Gefunden | Ber. (für wasserfreies Salz) |
|---|----------|------------------------------|
| N | 11.90    | 11.66 pCt.                   |

Die Analyse des Krystallwassers:

|                  | Gefunden | Berechnet |
|------------------|----------|-----------|
| H <sub>2</sub> O | 7.09     | 6.97 pCt. |

**Natriumsalz**,  $C_{10}H_6NH_2SO_3Na + 2H_2O$ . Es krystallisirt in weissen, seideglänzenden Nadeln. Seine Löslichkeit in Wasser ist beinahe die nämliche, wie diejenige des Kaliumsalzes. So löst sich 1 Theil Salz in etwa 40 Theilen kalten Wassers.

Analyse:

|                  | Gefunden | Berechnet |
|------------------|----------|-----------|
| Na               | 8.16     | 8.18 pCt. |
| H <sub>2</sub> O | 12.99    | 12.81 »   |

**Silbersalz**,  $C_{10}H_6NH_2SO_3Ag + H_2O$ . Das Salz ist durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd aus der Lösung des Natriumsalzes der Sulfosäure hergestellt. Es fällt aus der Lösung als ein kaum krystallinisches Pulver. Das Salz ist rein weiss.

Analyse:

|                  | Gefunden | Berechnet  |
|------------------|----------|------------|
| Ag               | 30.57    | 41.03 pCt. |
| H <sub>2</sub> O | 5.50     | 5.14 »     |

**Baryumsalz**,  $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ba + 6H_2O$ . Das Salz krystallisirt in langen, weissen, seidenglänzenden Nadeln. Das Salz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, indem 1 Theil Salz sich erst in etwa 450 Theilen kalten Wassers löst. Das Krystallwasser geht im Exsiccator langsam und unvollständig weg.

Analyse:

|                  | Gefunden | Berechnet  |
|------------------|----------|------------|
| Ba               | 19.16    | 19.88 pCt. |
| H <sub>2</sub> O | 15.67    | 15.67 »    |

**Calciumsalz**,  $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ca + 6H_2O$ . Das Salz krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Blättern. Um 1 Theil Salz zu lösen werden gegen 225 Theilen kalten Wassers erfordert. Das Salz verliert im Exsiccator erst nach längerem Stehen sein gesamntes Krystallwasser.

Analyse:

|                  | Gefunden | Berechnet |
|------------------|----------|-----------|
| Ca               | 6.98     | 6.75 pCt. |
| H <sub>2</sub> O | 18.30    | 18.24 »   |

**Magnesiumsalz**,  $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Mg + 6H_2O$ . Das Salz krystallisirt in seideglänzenden Blättern oder breiten Nadelchen. Seine Löslichkeit in kaltem Wasser ist ziemlich gering.

Analyse:

|                  | Gefunden | Berechnet |
|------------------|----------|-----------|
| Mg               | 4.18     | 4.16 pCt. |
| H <sub>2</sub> O | 18.63    | 18.75 »   |

**Bleisalz**,  $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Pb + 2H_2O$ . Das Salz ist durch Fällung mit essigsaurem Bleioxyd aus der Lösung des Natriumsalzes der Sulfosäure hergestellt. Das Salz ist weiss und in Wasser äusserst schwerlöslich. Unter dem Mikroskope krystallisirt es in undeutlich ausgebildeten Täfelchen.

Analyse:

|                  | Gefunden | Berechnet  |
|------------------|----------|------------|
| Pb               | 29.73    | 30.13 pCt. |
| H <sub>2</sub> O | 5.37     | 5.24 »     |

**Zinksalz**,  $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Zn + 4H_2O$ . Das Salz krystallisirt in wohl ausgebildeten, mikroskopischen Krystallen. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

Analyse:

|                  | Gefunden | Berechnet  |
|------------------|----------|------------|
| Zn               | 11.06    | 11.19 pCt. |
| H <sub>2</sub> O | 12.46    | 12.39 »    |

**Kupfersalz**,  $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Cu + 4H_2O$ . Das Salz ist durch Fällung mit schwefelsaurem Kupferoxyd dargestellt. Es fällt in undeutlich ausgebildeten, mikroskopischen Nadelchen. Das Salz zeichnet sich durch eine musivgoldähnliche Farbe aus. Nach dem Verlust des Krystallwassers nimmt der Rückstand eine rothe Farbe an. Es ist in Wasser äusserst schwer löslich.

Analyse:

|                  | Gefunden | Berechnet  |
|------------------|----------|------------|
| Cu               | 10.51    | 10.95 pCt. |
| H <sub>2</sub> O | 12.15    | 12.42 »    |

Diazonaphtalinsulfosäure,  $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} N=N \\ \diagdown \quad \diagup \\ SO_3H \end{smallmatrix}$ .

Wenn man die freie Sulfosäure in Alkohol aufschlämmt und in die Mischung einen Strom salpetriger Säure einleitet, bildet sich bald ein mikrokristallinisches, gelbes Pulver, das die obenerwähnte Diazoverbindung ist. Nach der Einleitung einer hinreichenden Menge salpetriger Säure war die Mischung in eine dicke Masse verwandelt, die Diazoverbindung und unveränderte Naphtylaminsulfosäure enthaltend. Nach mehrtägigem Stehen war die unveränderte Sulfosäure in ihre Diazoverbindung verwandelt. Diese Diazoverbindung ist in getrocknetem Zustande leicht zersetzlich. Beim Reiben verpufft sie ohne zu explodiren.

Die Stickstoffbestimmung der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab bei der Analyse:

|   | Gefunden | Berechnet  |
|---|----------|------------|
| N | 11.67    | 11.95 pCt. |

Chlorid der  $\beta$ -Chlornaphtalinsulfosäure,  $C_{10}H_6ClSO_2Cl$ .

$\beta$ -Naphtylaminsulfosäure wurde nach der von Sandmeyer angegebenen Methode behandelt. Nach vollendeter Reaction wurde kohlensaures Kali zur Neutralisation der Lösung zugesetzt. Nach dem Erkalten krystallisirte das Kaliumsalz der Chlornaphtalinsulfosäure aus, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich war. Das wohlgetrocknete Kaliumsalz wurde mit beinahe der gleichen Menge Phosphorpentachlorid zusammengerieben. Bei dem Erwärmen schmolz die Mischung ruhig, und erstarrte nach dem Erkalten. Nach dem Waschen mit kaltem Wasser wurde das so erhaltene Sulfonchlorid mit Eisessig gereinigt. Darauf wurde es in Chloroform gelöst, woraus es in breiten Nadeln krystallisirte, welche bei  $110^0$  C. schmolzen.

Dieses Chlorid der  $\beta$ -Chlornaphtalinsulfosäure ist von K. Arnell<sup>1)</sup> erhalten durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Kaliumsalz einer  $\beta$ -Chlornaphtalinsulfosäure, welche er durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf  $\beta$ -Chlornaphtalin erhalten hatte. Das so erhaltene Chlorid schmolz bei  $108.5-109.5^0$  C,

Die Chlorbestimmung gab bei der Analyse:

|    | Gefunden | Berechnet  |
|----|----------|------------|
| Cl | 27.26    | 27.21 pCt. |

Amid der  $\beta$ -Chlornaphtalinsulfosäure,  $C_{10}H_6ClSO_2NH_2$ .

Das Chlorid der  $\beta$ -Chlornaphtalinsulfosäure wurde mit einer Mischung gleicher Mengen Alkohol und Ammoniak gekocht, worin es sich leicht löste. Bei dem Erkalten der Lösung krystallisirte das Amid

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 45, 148.

der  $\beta$ -Chlornaphtalinsulfosäure in Nadeln aus. Es wurde darauf aus schwachem Weingeist, worin es ziemlich schwer löslich war, umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei  $183-184^{\circ}\text{C}$ .

Die Stickstoffbestimmung gab bei der Analyse:

|   | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|-----------|
| N | 5.72     | 5.80 pCt. |

Dichlornaphtalin,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2$ .

Das Chlorid der  $\beta$ -Chlornaphtalinsulfosäure wurde in einer Retorte mit etwa gleicher Menge Phosphorpentachlorid gemischt. Bei dem Erhitzen schmolz die Masse und Dichlornaphtalin destillierte über, während sich im Retortenhalse lange, weisse Nadeln des Dichlornaphtalins absetzten. Das Destillat wurde mit kaltem Wasser behandelt, worauf es in Alkohol gelöst wurde. Aus Alkohol krystallisierte es in langen weissen Nadeln. Sein Schmelzpunkt lag bei  $136^{\circ}$ . Dieses Dichlornaphtalin ist  $\varepsilon$ -Dichlornaphtalin, welches ein  $\beta$ - $\beta$ -Derivat (wahrscheinlich  $\beta_1$ - $\beta_2$ ) ist.

Die Chlorbestimmung gab bei der Analyse:

|    | Gefunden | Berechnet  |
|----|----------|------------|
| Cl | 35.98    | 36.04 pCt. |

Die Untersuchungen über die  $\beta$ -Naphtalinsulfosäuren werden fortgesetzt.

Upsala, Universitäts-Laboratorium, im Dec. 1886.

## 19. Eduard Hotter: Die Synthese der Phenacetursäure.

[Aus dem chem. Laboratorium der Königl. Akademie Münster i./W.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

Die Phenacetursäure wurde von den Herren Prof. E. und H. Salkowski<sup>1)</sup> im Harne von Hunden, welche phenylessigsäures Natron mit ihrem Futter erhalten hatten, aufgefunden, und später wurde das Vorkommen dieser Säure auch im Pferdeharne<sup>2)</sup> und zwar in nicht unbeträchtlicher Menge (aus 5 Liter Harn wurden 4 g Säure gewonnen) festgestellt. Herr Prof. H. Salkowski überwies mir nun die Aufgabe,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 653.

<sup>2)</sup> E. Salkowski, Diese Berichte XVII, 3010.