

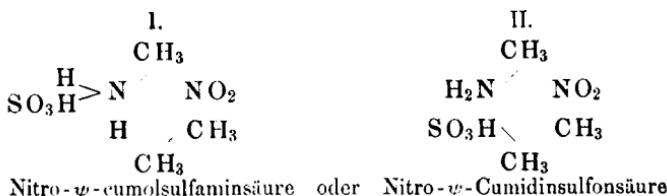
Ich werde in nächster Zeit in Besitz der Berthelot'schen Apparate kommen und werde dann die Untersuchungen von Neuem aufnehmen. Mögen diese ausfallen, wie sie wollen, so glaube ich doch, durch die Verbesserung der Kaliumchloratmethode, zur Zeit, wo es keine andere zur Bestimmung der Wärmemethode von festen, erst bei hoher Temperatur schmelzenden oder unschmelzbaren Körpern gab, mir einiges Verdienst erworben zu haben, selbst dann, wenn die gefundenen Zahlen sich nur als Näherungswerte erweisen sollten.

Leipzig, den 20. Juni 1886.

443. Friedrich Mayer: Ueber Nitro- ψ -cumidinsulfonsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Juni von Hrn. Liebermann.)

Die Frage, welche ich in meiner letzten Abhandlung¹⁾ noch offen lassen musste, ob die beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine siedende alkoholisch-ammoniakalische Lösung von Trinitro- ψ -Cumol entstehende Sulfonsäure eine



sei, habe ich jetzt zu Gunsten der dort auch als wahrscheinlicher bezeichneten zweiten Formel entschieden. Es gelang mir nämlich, diese Substanz zu diazotiren, ohne dass hierbei die Sulfurylgruppe abgespalten wurde, wie dies bei einer Sulfaminsäure hätte geschehen müssen.



Zur Gewinnung dieser Verbindung wurde das Natriumsalz der Nitro- ψ -cumidinsulfonsäure in wässriger Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung versetzt und die Mischung unter Eiskühlung in verdünnte Salzsäure eingetragen. Hierbei schied sich die Diazo-

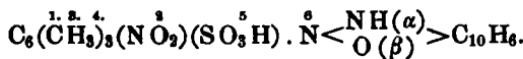
¹⁾ Diese Berichte XX, 966.

Verbindung in Form eines voluminösen, fast farblosen Niederschlages ab. Diese Verbindung, die in getrocknetem Zustande ein schwach röthlichweisses Pulver darstellt, ist ziemlich beständig; beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft sie kaum, beim Kochen mit Alkohol unter 250 mm Überdruck entwickelt sie keinen, bei heftigem Kochen mit Wasser nur äusserst langsam Stickstoff. Eine regelmässige langsame Gasentwicklung findet dagegen beim Erhitzen mit Eisessig statt, wobei die für die Diazonitro- ψ -cumolsulfonsäure sich berechnende Menge Stickstoff nahezu richtig gefunden wurde:

Gefunden	Ber. für C ₉ H ₉ SO ₅ N.N ₂
N ₂ 10.85	10.33 pCt.

Trotzdem war die Substanz, wie die weiteren Analysen ergaben, noch nicht völlig rein und auch nicht in ganz reinem Zustand zu erhalten. Um deshalb die Verbindung näher als Sulfonsäure einer Diazoverbindung zu kennzeichnen, wurde versucht, dieselbe in eine Azoverbindung überzuführen, wozu die Paarung mit β -Naphtol diente.

Nitro- ψ -cumolsulfonsäureazo- β -naphtol,



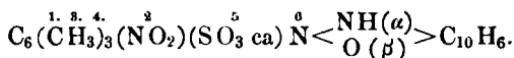
Zu diesem Behufe wurde die mit Wasser verriebene Diazonitro- ψ -cumolsulfonsäure in die Lösung der berechneten Menge β -Naphtol in verdünnter Kalilauge allmählich eingetragen. Die Flüssigkeit färbte sich zum Zeichen der Bildung eines Azofarbstoffs sofort tiefrot. Durch Aussalzen wurde das Kaliumsalz des Farbstoffes als dunkelrother Niederschlag erhalten. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Salzsäure das Nitro- ψ -cumolsulfonsäureazo- β -naphtol in gelbrothen Flocken.

Der Farbstoff wurde wiederholt aus verdünntem, salzsäurehaltigem Alkohol umkristallisiert, wobei er in prachtvollen orangefarbenen, metallglänzenden Krystallblättchen gewonnen wurde, die sich als aschenfrei erwiesen. Die Verbindung ist schwerlöslich in Wasser und bildet mit Alkalien mässig lösliche, dunkelrote Salze.

Die im Vacuumexsiccator getrocknete freie Säure gab beim Erhitzen auf 130° 2 Moleküle Krystallwasser ab; ihre Farbe ging dabei von gelbroth in chokoladenbraun über. Die Analyse der exsiccator-trockenen Substanz ergab die zu obiger Formel stimmenden Zahlen:

Gefunden	Ber. für C ₁₉ H ₁₇ N ₃ SO ₆ + 2aq
N 8.94	9.31 pCt.
S 6.72	7.09 »
aq 8.23	7.98 »

Nitro- ψ -cumolsulfonsaures Calciumazo- β -naphtol,



Beim Versetzen der Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorcalcium scheidet sich das Calciumsalz des Farbstoffs als rother, flockiger, auch in heissem Wasser schwerlöslicher Niederschlag ab. Aus seiner heissen Lösung in verdünnter Essigsäurekrystallisiert es in hübschen rothen, sehr schön metallisch glänzenden Blättchen aus, die etwas dunkler als die freie Säure gefärbt sind. Das exsiccatortrockene Salz erleidet beim Erhitzen auf 140° keine Farbenänderung und ist, wie die Gewichtsconstanz zeigte, wasserfrei.

Die Analyse ergab:

Gefunden	Ber. für $[\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{SO}_6]_2\text{Ca}$
Ca 4.31	4.61 pCt.

Organ. Laborator. der Technischen Hochschule zu Berlin.

444. W. Birukoff: Ueber Methylerythrooxyanthrachinon.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Juni von Hrn. Liebermann.)

Behufs Vermehrung des spektroskopischen Versuchsmaterials an homologen Oxyanthrachinonen, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Professor Liebermann das Methylerythrooxyanthrachinon dargestellt und etwas näher untersucht, welches zuerst von Baeyer und Drewsen¹⁾ aus Phtalsäureanhydrid und *p*-Kresol aber mit so geringer Ausbeute erhalten worden ist, dass sie dasselbe nicht zur Analyse bringen konnten.

Erhitzt man 3 Theile Phtalsäureanhydrid und 2 Theile *p*-Kresol mit 7.5 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf 130—140° eine Stunde lang, so färbt sich die Masse anfangs braun und wird dann immer dunkler. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich ein Niederschlag aus, der beim Auskochen mit verdünntem Alkali an dieses nur sehr wenig des mit rother Farbe in Lösung gehenden Methylerythrooxyanthrachinons abgiebt. Als Hauptproduct bleibt hierbei ein weisses, in Alkali unlösliches Krystallpulver zurück, welches bei 246° schmilzt

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 345.