

anföhlenden, blättrigen Krystalle sind in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich. Auch in Alkohol, namentlich in warmem, lösen sie sich leicht, ebenso in Chloroform, Benzol und Benzin, aber nur wenig in Aether.

Frankfurt a/M., Chem Fabrik von C. Zimmer, 24. Juni 1887.

#### 450. S. Forsling: Ueber zwei $\beta$ -Amidonaphtalinsulfosäuren.

(Eingegangen am 5. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich ein Verfahren angegeben, eine neue  $\beta$ -Amidonaphtalinsulfosäure aus  $\beta$ -Naphtylamin durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure darzustellen. Da ich aber jetzt diese Einwirkung näher studirt habe, bin ich zu dem Ergebnisse gekommen, dass die auf oben angegebene Weise dargestellte Säure nicht ganz rein war, sondern hauptsächlich durch zwei Isomere verunreinigt, von denen die eine sich mit der Brönner'schen  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure, die ich früher näher charakterisirt habe<sup>2)</sup>, identisch erwiesen hat, und die andere unten beschrieben und mit 2 bezeichnet worden ist. Noch eine vierte Säure, vielleicht die  $\delta$ -Sulfosäure<sup>3)</sup>, die ich noch nicht untersucht habe, bildet sich bei dieser Einwirkung von Schwefelsäure in kleinen Quantitäten. Die beiden unten beschriebenen Säuren haben sich mit den Dahl'schen Sulfosäuren 1 und 3 (D. P. No. 29084 vom 2. März 1884) identisch erwiesen. Die von mir mit 1 bezeichnete Säure ist mit der Dahl'schen Säure 1 ( $\alpha$ -Sulfosäure), und meine Säure 2 ist mit der Dahl'schen Säure 3 ( $\gamma$ -Sulfosäure) identisch.

Für die gütige Freigebigkeit, mit welcher die HH. Leonhardt & Co. in Oppenheim a. Main mir ein reichliches Material zur Verfügung gestellt, statte ich hiermit meinen herzlichsten Dank ab. Ich bin dadurch in die Lage gesetzt worden, mich von der Identität der Säuren der Fabrik und derjenigen, die ich nach meinem Verfahren erhalten habe, zu überzeugen.

Um diese Sulfosäuren darzustellen, habe ich in folgender Weise verfahren: 1 Theil  $\beta$ -Naphtylamin wurde mit 3—4 Theilen concentrirter

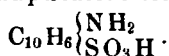
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1715.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 76.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 1426.

Schwefelsäure gemischt und gleichförmig angerührt, so dass die Mischung halbfüssig wurde. Diese wurde darauf so lange auf circa 140° C. erhitzt, bis die Umwandlung vollständig war. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in Wasser gegossen, woraus die Sulfosäuren krystallisirten. Nach Filtriren und Auswaschen wurden die Sulfosäuren mit Kreide in Calciumsalze übergeführt. Durch fractionirte Krystallisationen erhielt ich die Calciumsalze der Sulfosäuren 1 und 3 völlig rein. Bei diesem Verfahren bildeten sich hauptsächlich die Sulfosäuren 1 und 3 und nur unbedeutende Mengen anderer Säuren. Die Säuren 1 und 3 wurden am leichtesten durch Ueberführung in Calciumsalze getrennt, da diese Salze sowohl gut krystallisiren, als auch in ihren Eigenschaften sich wesentlich von einander unterscheiden. Das Calciumsalz der Sulfosäure 1 nimmt Farbstoffe auf, wodurch es roth gefärbt wird, während das Calciumsalz der Sulfosäure 2 ungefärbt bleibt. Dazu kommt, das jenes grosse, dicke Krystalle bildet, welche in der Luft ihr Krystallwasser nicht verlieren, sondern ihre Form unverändert behalten, während dieses in dünneren Tafeln krystallisirt, die in der Luft ihr Krystallwasser leicht verlieren und verwittern.

$\beta$ -Amidonaphtalinsulfosäure 1,



Die Säure ist in Wasser äussert schwer löslich. So löst sich 1 Theil Säure in circa 1700 Theilen kalten Wassers. In Spiritus ist sie beinahe unlöslich. Beim Ansäuern der Lösungen ihrer Salze fällt sie in ganz kleinen verfilzten, weissen Nadelchen aus. Ihre Lösungen sowie die ihrer Salze fluoresciren blau.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	53.97	53.81 pCt.
H	4.76	4.04 »
N	6.39	6.28 »
S	14.53	14.35 »

Salze der  $\beta$ -Amidonaphtalinsulfosäure 1.

Die Salze dieser Säure sind überhaupt in Wasser leicht löslich und krystallisiren hieraus in wohl ausgebildeten Krystallen. Sie sind mit Ausnahme der Silber- und Kupfersalze, welche leicht reducirt werden, sehr beständig und können ohne Zersetzung auf 180° C. erhitzt werden.

Die Salze sind alle mit Ausnahme der Kupfer- und Silbersalze, welche aus dem Natriumsalze der Sulfosäure mit dem salpetersauren

Salze des entsprechenden Metalls hergestellt worden sind, aus der freien Sulfosäure mit den entsprechenden Carbonaten dargestellt.

**Kaliumsalz**,  $C_{10}H_6NH_2SO_3K + \frac{1}{2}H_2O$ . Es krystallisirt in wohl ausgebildeten sechsseitigen Tafeln, welche im Exiccator kein Krystallwasser abgeben. Beim Erhitzen auf  $100^\circ C$ . geht das Krystallwasser weg.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
K	14.42	14.44 pCt.
H <sub>2</sub> O	3.48	3.33 „

**Natriumsalz**,  $C_{10}H_6NH_2SO_3Na$ . Es krystallisirt in grossen, dünnen, vierseitigen Blättchen, welche kein Krystallwasser enthalten.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Na	9.38	9.38 pCt.

**Baryumsalz**,  $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ba + 4H_2O$ . Es krystallisirt in prachtvollen Krystallgarben von breitgedrückten, langen Säulen. Das Salz ist in warmem Wasser äusserst leicht löslich; in kaltem Wasser löst sich 1 Theil Salz in etwa 23 Theilen Wasser.

Das Krystallwasser geht beim Erhitzen auf  $100^\circ - 110^\circ C$ . weg.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Ba	21.05	20.98 pCt.
H <sub>2</sub> O	10.94	11.02 „

**Calciumsalz**,  $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ca + 6H_2O$ . Das Salz krystallisirt in grossen, dicken, bis zu 1.5 ccm breiten Tafeln, welche bei der Krystallisation aus wässerigen Lösungen roth gefärbt sind. 1 Theil Salz  $[(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ca + 6H_2O]$  löst sich in etwa 11 Theilen kalten Wassers. Ueber Schwefelsäure giebt das Salz kein Krystallwasser ab.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
H <sub>2</sub> O	18.08	18.24 „
Ca	6.75	6.75 pCt.

**Magnesiumsalz**,  $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Mg + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Das Salz ist in Wasser äusserst leicht löslich. Erst aus ganz concentrirter, wässriger Lösung des Salzes konnten kleine, warzenförmig gruppirte, undeutliche Kryställchen erhalten werden.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Mg	4.34	4.52 pCt.
H <sub>2</sub> O	11.82	11.86 „

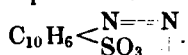
**Zinksalz**,  $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Zn + 6H_2O$ . Das Salz krystallisirt in wohl ausgebildeten, breitgedrückten Säulen.

	Gefunden	Berechnet
Zn	10.35	10,53 pCt.
H <sub>2</sub> O	17.10	17.50 „

Das Bleisalz krystallisirt in kleinen, wohl ausgebildeten Nadeln. Das Salz ist wasserfrei.

Das Kupfersalz bildet ein tiefbraunes, krystallinisches Pulver. Das Silbersalz krystallisirt in feinen, weissen Nadelchen. Die beiden Salze sind sehr unbeständig und werden leicht reducirt.

#### Diazonaphtalinsulfosäure,



Die freie Amidonaphtalinsulfosäure wurde in Alkohol geschlämmt und in die Mischung ein Strom salpetriger Säure eingeleitet. Hierbei bildete sich bald aus dieser Sulfosäure ein kaum krystallinisches Pulver von grüngelber Farbe, das die obenerwähnte Diazoverbindung war.

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

	Gefunden	Berechnet
N	11.87	11.96 pCt.

Diese Diazoverbindung geht beim Kochen mit angesäuertem Wasser quantitativ in  $\beta$ -Naphtolmonosulfosäure (Bayersche Säure) über. Zur Darstellung der  $\beta$ -Naphtolsulfosäure wurde die durch Filtration und Auswaschen von der Mutterlauge befreite Diazosulfosäure mit kaltem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, welcher portionenweise in 5 Theilen kochenden Wassers eingetragen wurde, das vorher mit Schwefelsäure angesäuert war. Unter reichlicher Stickstoffentwicklung geht die Umwandlung rasch vor sich. Nach vollendeter Reaction wurde die saure Lösung der Naphtolsulfosäure mit Kreide neutralisirt; das Kalksalz wurde vom Gyps abfiltrirt und durch Umsetzen mit kohlenurem Kali das Kaliumsalz dargestellt. Das so erhaltene basische Kaliumsalz wurde darauf wohl getrocknet und in einer Retorte mit Phosphorpentachlorid gemischt. Beim Erhitzen schmolz die Masse und Dichlornaphtalin destillirte über.

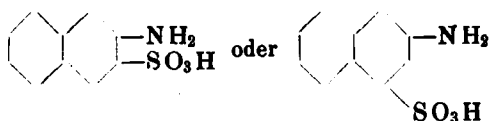
#### Dichlornaphtalin, $C_{10}H_6Cl_2$ .

Das so erhaltene ölige Destillat wurde in kaltes Wasser eingetragen. Nach dem Stehen während einiger Stunden bildete es eine steife Masse, welche nach einigen Krystallisationen aus Alkohol von Verunreinigungen befreit war. Der Schmelzpunkt dieses Dichlornaphtalins lag bei 61.5°C.

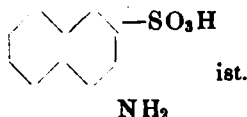
**Analyse:**

	Gefunden	Berechnet
Cl	36.14	36.04 pCt.

Nach Claus ist dieses Dichlornaphtalin ein  $\beta_1$ - $\beta_2$ -Derivat <sup>1)</sup>, aber nach der noch nicht publicirten Untersuchung von Cleve ist es wahrscheinlich, dass es ein bei 61.5°C. schmelzendes Dichlornaphtalin von der Constitution  $\alpha_1$ - $\beta_2$  giebt. Die  $\beta$ -Amidonaphtalinsulfosäure 1 ist somit wahrscheinlich entweder



entsprechend der  $\theta$ -Amidonaphtalinsulfosäure, die nach einer Privatmittheilung von Cleve

 **$\beta$ -Amidonaphtalinsulfosäure 2.**

1 Theil dieser Säure löst sich in circa 1300 Theilen kalten Wassers. In Spiritus ist sie auch beinahe unlöslich. Setzt man zur wässerigen Lösung eines Salzes dieser Säure Salzsäure, so fällt sie in langen, weissen, feinen Nadelchen aus. Die Lösungen dieser Säure sind blau fluorescirend.

**Analyse:**

	Gefunden	Berechnet
C	53.81	53.81 pCt.
H	4.77	4.04 „
N	6.42	6.28 „
S	14.86	14.35 „

**Salze der  $\beta$ -Amidonaphtalinsulfosäure 2.**

Die Salze dieser Säure sind wie diejenigen der Sulfosäure 1 in Wasser leicht löslich und krystallisiren überhaupt in wohl ausgebildeten Krystallen. Wie die Salze der Sulfosäure 1, mit welchen sie in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit zeigen, sind diese Salze sehr beständig und können ohne Zersetzung auf 180° C. erhitzt werden. Die Salze dieser Säure sind nach der Methode für die Darstellung der Salze der Sulfosäure 1 hergestellt worden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3154.

**Kaliumsalz**,  $C_{10}H_6NH_2SO_3K + H_2O$ . Es krystallisirt in kleinen Rhomboëdern, welche in Wasser äusserst leicht löslich sind. Beim Erhitzen auf  $100^\circ C$ . verlor das Salz  $\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser; beim höheren Erhitzen geht alles Krystallwasser weg.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
K	14.14	13.98 pCt.
H <sub>2</sub> O	6.50	6.45 »

**Natriumsalz**,  $C_{10}H_6NH_2SO_3Na + 5 H_2O$ . Das Salz ist in Wasser äusserst leicht löslich. Erst aus ganz concentrirter wässriger Lösung krystallisirt es in grossen, dicken und breiten Tafeln mit gut spiegelnden Flächen. Beim Erhitzen auf  $100^\circ C$ . geht das Krystallwasser vollständig weg.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Na	6.76	6.86 pCt.
H <sub>2</sub> O	26.44	26.86 »

**Baryumsalz**,  $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ba + 2\frac{1}{2} H_2O$ . Das Baryumsalz ist wie die Kalium- und Natrium-Salze in Wasser äusserst leicht löslich und konnte erst aus sehr concentrirter Lösung in kleinen, warzenförmig gruppirt, undeutlichen Kryställchen erhalten werden.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Ba	21.77	21.82 pCt.
H <sub>2</sub> O	7.08	7.18 »

**Calciumsalz**,  $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ca + 11 H_2O$ . Es krystallisirt aus wässriger Lösung von Zimmertemperatur in breitgedrückten, bis zu 1.5 cm langen, gelblichen Nadeln, die 11 Moleküle Krystallwasser enthalten. Nach dem Verlust seines Krystallwassers ist das Salz rein weiss. Die Löslichkeit dieses Salzes in Wasser ist beinahe gleich der des Calciumsalzes der Sulfosäure 1, oder 1 Theil Salz  $[(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ca + 11 H_2O]$  in circa 11 Theilen kalten Wassers. Bei verschiedenen Temperaturen scheint dieses Salz mit verschiedenem Wassergehalt zu krystallisiren. So habe ich aus wässrigen Lösungen von circa  $10^\circ C$ . Krystalle erhalten, welche nach dem Befreien von der Mutterlauge augenblicklich verwitterten.

	Gefunden	Berechnet
Ca	5.79	5.86 pCt.
H <sub>2</sub> O	29.44	29.03 »

**Magnesiumsalz**,  $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Mg + 8 H_2O$ . Das Salz krystallisirt in kleinen, wohl ausgebildeten Krystallen.

**Analyse:**

	Gefunden	Berechnet
Mg	3.77	3.92 pCt.
H <sub>2</sub> O	24.03	23.53 »

Das Bleisalz bildet kleine, gut krystallisierende Krystalle, welche kein Krystallwasser enthalten. Das Salz ist ziemlich schwer löslich.

Die Kupfer- und Silbersalze sind wie diejenigen der Sulfosäure 1 sehr unbeständig. Das Kupfersalz ist ein gelbbraunes Pulver. Das Silbersalz krystallisirt in feinen, weissen Nadelchen.

Die freie  $\beta$ -Amidonaphtalinsulfosäure 2 wurde in ähnlicher Weise wie die Sulfosäure 1 mit salpetriger Säure behandelt. Die Amidonaphtalinsulfosäure ging dabei in ein grünes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver über, das nach mehrstündigem Stehen mit der Mutterlauge einen dicken Brei bildete. Die durch Filtration und Auswaschung von der Mutterlauge befreite Diazosulfosäure wurde in kochende concentrirte Salzsäure portionenweise eingetragen. Als die Reaction nach reichlicher Stickstoffentwicklung vollendet war, wurde die saure Lösung der Chlornaphtalinsulfosäure mit kohlensaurem Kali neutralisirt. Hierbei fiel das Kaliumsalz der Chlornaphtalinsulfosäure aus. Nach Filtration wurde durch Kochen mit Wasser dies in sowohl kaltem als heissem Wasser schwer lösliche Kaliumsalz von Chlorkalium getrennt.

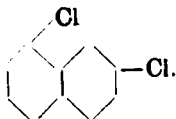
**Dichlornaphtalin, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>.**

Das so erhaltene Kaliumsalz der Chlornaphtalinsulfosäure wurde wohl getrocknet und mit Phosphorpentachlorid in einer Retorte behandelt, wobei ein Dichlornaphtalin überdestillirte. Dieses Dichlornaphtalin, das in kaltem Wasser in fester Form nicht zu erhalten war, wurde mit Wasserdampf destillirt, nach welchem Verfahren ich es ziemlich rein erhielt. Nach einigen Krystallisationen aus Alkohol schmolz es bei 48°C.

**Analyse:**

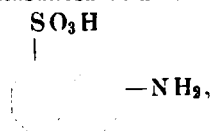
	Gefunden	Berechnet
Cl	36.00	36.04 pCt.

Dieses Dichlornaphtalin ist  $\gamma$ -Dichlornaphtalin, welches nach P. T. Cleve <sup>1)</sup> wahrscheinlich heteronuclear ist,

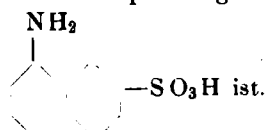


<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 75.

Die  $\beta$ -Amidonaphtalinsulfosäure 2 ist somit wahrscheinlich



während die von Cleve studirte  $\beta$ -Amidonaphtalinsulfosäure, die auch bei 48°C. schmelzendes Dichlornaphtalin giebt,



Die Untersuchung über die  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure und einige Derivate derselben wird fortgesetzt.

Upsala. Universitätslaboratorium, im Juni 1887.

#### 451. Richard Fink: Ueber die Affinität der Vitriolmetalle zur Schwefelsäure.

(Aus dem Laboratorium der Universität Tübingen, mitgetheilt von Lothar Meyer.)

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Bestimmung der relativen Affinität der in Wasser unlöslichen basischen Hydrate zweiwerthiger Metalle, besonders der in den verschiedenen sogenannten »Vitriolen« enthaltenen, hat Hr. R. Fink im hiesigen Laboratorium eine Untersuchung ausgeführt, deren hauptsächlichste Ergebnisse ich hier kurz mittheilen will.

Um für alle Versuche möglichst gleichförmige Bedingungen einzuhalten, wurden von den reinen, neutralen Sulfaten fünftelnormale Lösungen hergestellt, welche je  $\frac{1}{10}$  Atomgewicht in Grammen des betreffenden zweiwerthigen Metalles enthielten; vom Kupfervitriol z. B. also 24.880 g ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 248.80$ ) im Liter und entsprechend für alle übrigen untersuchten Salze.

Von einer dieser Lösungen wurde nun eine abgemessene Menge (50 ccm) mit dem erforderlichen Volumen (10 ccm) einer reinen Normalnatronlauge ausgefällt und der durch sorgfältiges Waschen vollständig von Schwefelsäure befreite Niederschlag noch feucht mit 50 ccm Wasser in ein etwa 250—300 ccm fassendes Kölbchen ge-