

Als wahre gemischte Azoverbindung ist wohl Fischer und Ehrhard's Azophenyläthyl zu betrachten, welches von dem isomeren Aethylidenphenylhydrazin ganz verschieden ist.

Die Frage, ob die Benzolazonaphtole Azoverbindungen oder Hydrazide sind, ist schon von Zincke¹⁾ erörtert worden. Durch Reduction der Alkylverbindungen liesse sich auch hier eine Entscheidung treffen. Ferner könnte man durch Einwirkung von Methylphenylhydrazin auf α -Naphtochinon Zincke und Bindewald's Methyläther des Benzolazo- α -naphtols resp. ein Isomeres erhalten, was ebenfalls zu einer Entscheidung führen könnte.

Diesbezügliche Versuche beabsichtigen wir auszuführen.

London, 15. December. Normal School of Science.

703. Rob. Mauzelius: Ueber die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf salzaures α -Naphtylamin bei niedriger Temperatur.

(Eingegangen am 22. December.)

O. Witt hat eine Naphtylaminsulfonsäure beschrieben, die er durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf salzaures α -Naphtylamin bei niedriger Temperatur erhalten hat²⁾.

Diese Säure habe ich unter Leitung des Hrn. Prof. F. T. Cleve etwas näher studirt, um ihre Constitution möglicherweise herauszufinden. Die Säure wurde genau nach Witt's Vorschriften dargestellt, doch habe ich sie nach einer anderen Methode gereinigt. Das rohe Calciumsalz wurde nämlich in Wasser gelöst und die Lösung der Krystallisation überlassen. Dabei schied sich ein Theil des Salzes in grossen, dünnen, fast farblosen Blättern aus. Die Mutterlauge wurde eingeeengt und so wurden neue Mengen des Salzes gewonnen. Sämmtliche Krystallisationen wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Das Salz wurde auf ein Saugfilter gebracht, mit wenig Alkohol ausgewaschen und so gleich rein erhalten.

Die Säure, aus dem so erhaltenen Calciumsalze ausgefällt, besteht aus feinen Nadelchen, die nur eine geringe Neigung besitzen, sich an der Luft zu färben. Diese Säure wurde mittelst salpetriger Säure in die entsprechende Diazoverbindung, und diese durch Kochen mit con-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 3026.

²⁾ Diese Berichte XIX, 578.

centrirter Salzsäure in Chlornaphthalinsulfonsäure übergeführt, die Lösung mit Kaliumcarbonat neutralisiert und das so erhaltene Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid destillirt. Auf diese Weise erhielt ich ein Dichlornaphthalin, welches bei 107° schmolz. Es war also γ -Dichlornaphthalin. Dies hat Cleve früher aus α -Amidonaphthalinsulfosäure erhalten.

Um daher zu entscheiden, ob die Witt'sche Säure mit dieser identisch war oder eine Umlagerung bei der Phosphorpentachlorid-reaction eingetreten wäre, stellte ich folgende Salze dar:

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_8NSO_3K + H_2O$, krystallisierte in Nadeln oder kleinen Prismen. Sehr leicht löslich. Verwitterte nicht über Schwefelsäure.

Analyse:

0.6081 g verloren bei $100 - 110^{\circ}$ 0.0383 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	6.33	6.45 pCt.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_8NSO_3Na + H_2O$, wurde in plattgedrückten, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln erhalten, die sehr löslich waren. Verwitterte nicht über Schwefelsäure und verlor bei 110° kein Wasser.

Analyse:

0.4318 g verloren bei 140° 0.0298 g Wasser und ergaben 0.116 g Natriumsulfat.

	Gefunden	Berechnet
Na	8.71	8.75 pCt.
H_2O	6.90	6.84 »

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_8NSO_3)_2Ba + 6H_2O$, krystallisierte in kleinen Blättern, zu sternförmigen Aggregaten vereinigt. Sehr leicht löslich. Verwitterte langsam über Schwefelsäure.

Analyse:

0.4536 g verloren bei 100° 0.0708 g Wasser und ergaben 0.15 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet
Ba	19.44	19.88 pCt.
H_2O	15.61	15.67 »

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_8NSO_3)_2Ca + 9H_2O$, krystallisierte in grossen, perlmutterglänzenden Tafeln, die in heissem Wasser sehr löslich waren. Verwitterte leicht über Schwefelsäure.

Analyse:

0.6352 g verloren bei 130° 0.1636 g Wasser und ergaben 0.1288 g $CaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet
Ca	5.96	6.19 pCt.
H_2O	25.76	25.08 »

Das Magnesiumsalz, $(C_{10}H_8NSO_3)_2Mg + 8H_2O$, krystallisierte in sechsseitigen, rhombischen Blättern, die in Wasser ziemlich leicht löslich waren. Verwitterte ein wenig über Schwefelsäure.

Analyse:

0.9026 g verloren über Schwefelsäure 0.042 g, bei 100° noch 0.1125 g und bei 160° noch 0.064 g (Gesamtverlust 0.2185 g) und ergaben 0.1698 g **Magnesiumsulfat**.

	Gefunden	Berechnet
Mg	3.76	3.92 pCt.
H ₂ O	24.21	23.53 »

Das Silbersalz wurde als ein weisser, nicht krystallinischer Niederschlag erhalten, welcher sich im Tageslicht allmählich schwärzte.

Alle diese Salze stimmen mit den Salzen der α -Amidonaphthalinsulfinsäure¹⁾ sehr genau überein.

Ausserdem wurde auch das Zinksalz, $(C_{10}H_8NSO_3)_2Zn + 9H_2O$, dargestellt. Krystallisiert aus der erkaltenden Lösung in plattgedrückten Nadeln, die sehr charakteristisch sind. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Verwittert rasch über Schwefelsäure.

Analyse:

I. 0.4276 g zwischen Fliesspapier gepresstes Salz verloren über Schwefelsäure 0.0994 g und bei 180° noch 0.0012 g Wasser und ergaben 0.1 g Zinksulfat.

II. 0.6984 g verloren bei 200° 0.1644 g Wasser und ergaben 0.1645 g Zinksulfat.

	Gefunden	Berechnet
Zn	9.44 9.51	9.69 pCt.
H ₂ O	23.67 23.54	24.14 »

Aus dem Gesagten geht mit Bestimmtheit hervor, dass die aus salzaurem α -Naphtylamin und rauchender Schwefelsäure bei niedriger Temperatur erhaltene Säure die α -Amidonaphthalinsulfinsäure ist. Dass Witt sie indessen als eine neue, von α -Amidonaphthalinsulfinsäure verschiedene Säure hinstellen zu sollen geglaubt hat, kann durch Folgendes erklärt werden:

Witt hat seine Säure durch Ueberführen des rohen Calciumsalzes in Natriumsalz und durch Umkrystallisiren dieses Salzes zuerst aus Alkohol und dann mehrmals aus heissem Wasser gereinigt. Als ich mit einem Theile des unreinen Calciumsalzes genau nach seinen Vorschriften verfuhr, bekam auch ich ein Natriumsalz, das 5H₂O enthielt, die zum grössten Theile über Schwefelsäure weggingen. Es erschien unmöglich, durch Umkrystallisiren dieses Salzes reines Natrium- α -amidonaphthalinsulfonat zu erhalten. Als aber das Natriumsalz in Calciumsalz übergeführt und dieses aus Alkohol und dann aus

¹⁾ Verhandl. d. schwed. Akademie d. Wissenschaften 1875, No. 9.

Wasser umkristallisiert wurde, erhielt ich sogleich die charakteristischen Krystalle von dem Calciumsalze der α -Amidonaphthalinsulfosäure. Es scheint also, als wenn der Unterschied im Wassergehalt von einer minimalen Verunreinigung abhängt, die durch Umkristallisiren des Natriumsalzes nicht zu entfernen möglich ist.

In dem mir soeben zukommenden Hefte dieser Berichte findet sich eine Mittheilung von Hugo Erdmann, in welcher er ein aus der Witt'schen Naphtalidinsulfosäure dargestelltes Dichlornaphthalin beschreibt¹⁾. Da meine Mittheilung aber schon geschrieben war und ich die Säure auch durch Darstellung der wichtigsten Salze identifizirt habe, glaubte ich doch die Mittheilung veröffentlichen zu sollen.

704. Rob. Mauzelius: Ueber die $\alpha_1 = \alpha_2$ -Brom-naphthalinsulfosäure.

(Eingegangen am 22. December.)

Diese Säure ist ursprünglich von Darmstädter und Wichelhaus²⁾ durch Einwirkung von Brom auf α -Naphthalinsulfosäure dargestellt. Diese Verfasser beschrieben indessen nur das Kaliumsalz und die freie Säure, welche sie als einen dunkelfarbigen Syrup angeben, der im Exsiccator nur allmählig erstarrt und dann bei 104° schmilzt.

Später ist sie auch von Jolin³⁾ auf dieselbe Weise dargestellt. Er beschreibt das Chlorid und Amid der Säure und das entsprechende Dibromnaphthalin (γ -Dibromnaphthalin, Schmelzpunkt 129°), wodurch die Säure sich als ein $\alpha_1 = \alpha_2$ -Derivat erwies.

Ich erhielt die Säure auf folgende Weise. $\alpha_1 = \alpha_2$ -Diazonaphthalinsulfosäure wurde portionenweise in erwärmt, starke Bromwasserstoffsaure eingetragen, wobei unter heftiger Stickstoffentwickelung eine dunkelfarbige Lösung nebst einer geringen Menge eines ungelösten dunklen Productes entsteht, welches, wegen der Unmöglichkeit, es rein zu erhalten, nicht näher untersucht wurde. Die Lösung wurde

¹⁾ Diese Berichte XX, 3185.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 152, 303.

³⁾ Verhandl. der schwed. Akademie der Wissensch. 1877, No. 7.