

zu Folge der Analyse Krystallwasser<sup>1)</sup>, es giebt dasselbe weder im Vacuum, noch bei 105° ab; bei 120° aber erleidet es schon langsam Zersetzung.

0.2460 g Sbst.: 0.0525 g CuO.

$C_{12}H_{20}O_4N_2Cu \cdot 3H_2O$ . Ber. Cu 17.01. Gef. Cu 17.05.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten des Salzes beim Digeriren mit Alkohol; in wenigen Augenblicken erleidet es eine vollständige Veränderung, indem sich das schwere, krystallinische Pulver unter Aufnahme von Krystallalkohol in einen sehr voluminösen, dichten Brei von hellblauen, feinen, seidenglänzendem Nadelchen und Härchen umwandelt; es löst sich dann in siedenden Alkohol ziemlich schwer und krystallisirt beim Erkalten in langen Nadeln fast vollständig aus. Der Krystallalkohol entweicht langsam im Vacuum, rasch bei 105°, wodurch das Salz hygroskopisch wird.

0.2491 g Sbst. verloren beim Trocknen: 0.0302 g  $C_2H_6O$ . — 0.2189 g Sbst. (getrocknet): 0.0534 g CuO.

$C_{12}H_{20}O_4N_2Cu \cdot C_2H_6O$ . Ber.  $C_2H_6O$  12.59. Gef.  $C_2H_6O$  12.12.

$C_{12}H_{20}O_4N_2Cu$ . Ber. Cu 19.88. Gef. Cu 19.95.

#### 483. Otto N. Witt und Franz Schneider: Ueber den $\alpha$ -Naphtholäthyläther und Abkömmlinge desselben.

(Eingegangen am 15. August 1901.)

Einige Versuche, zu deren Anstellung Amido-Naphtholäthyläther erforderlich war, veranlassten den Einen von uns dazu, den in der Literatur mehrfach erwähnten Naphtholäthyläther in etwas grösserer Menge nach den für diesen Zweck beschriebenen Methoden zuzubereiten und in sein ebenfalls wohlbekanntes Paranitroderivat überzuführen. Dabei stellte es sich heraus, dass die vorhandenen Angaben theils unrichtig, theils der Ergänzung sehr bedürftig sind; es ergab sich ferner, dass gewisse Derivate dieses Aethers in ihren Eigenschaften so sehr von dem abweichen, was man auf Grund von Analogieschlüssen von ihnen erwarten dürfte, dass es wohl der Mühe werth erschien, sie etwas näher zu untersuchen, zumal da der  $\alpha$ -Naphtholäthyläther in Folge der Leichtigkeit, mit welcher er sich herstellen lässt, wohl dazu berufen scheint, früher oder später eine nützliche Verwendung in der Technik zu finden.

Der  $\alpha$ -Naphtholäthyläther ist zuerst von Schaeffer<sup>2)</sup> dargestellt worden, welcher denselben durch Einwirkung von Jodäthyl auf

<sup>1)</sup> Ein anderes Präparat, durch Eindampfen der Lösung gewonnen, gab 18.26 pCt. Cu (ber. für  $C_{12}H_{20}O_4N_2Cu \cdot 2H_2O$ . pCt.: 17.87 Cu).

<sup>2)</sup> L. Schaeffer, Ann. d. Chem. 152, 286.

Naphtolkalium erhielt und als eine farblose, bei  $-5^{\circ}$  noch nicht erstarrende Flüssigkeit vom Sdp.  $280.7^{\circ}$  (corr.) beschrieb. Diese Angaben sind, ebenso wie die später von Orndorff und Kortright<sup>1)</sup> über das specifische Gewicht des Aethers gemachten, nicht ganz richtig.

Gattermann veröffentlichte<sup>2)</sup> die zuerst von Henriques beobachtete Thatsache, dass das  $\alpha$ -Naphtol sich schon durch blosses Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure auf  $140^{\circ}$  mit guter Ausbeute äthyliren lässt. Der dadurch leichter zugänglich gewordene Aether wurde zum Ausgangspunkt mehrfacher Untersuchungen. Grandmougin und Michel<sup>3)</sup>, welche den Aether auf diese Weise herstellten, geben den Siedepunkt desselben zu  $268^{\circ}$  an, eine Angabe, welche sich der Kritik entzieht, da der gefundene Siedepunkt ausdrücklich als uncorrectirt bezeichnet wird, die zur Vornahme der Correctur erforderlichen Daten aber fehlen. F. Heermann veröffentlichte<sup>4)</sup> ausgedehnte Untersuchungen über das Verhalten des Aethers bei der Nitrirung und Sulfirung, deren Resultate wir, wie weiter unten gezeigt werden wird, nicht in allen Stücken bestätigen können und die uns auch deshalb einer Wiederaufnahme bedürftig erschienen, weil gerade diejenigen Dinge, in denen sich der Naphtoläthyläther und seine Abkömmlinge eigenartig verhalten, von Heermann theils überhaupt nicht berührt, theils unrichtig interpretirt worden sind.

Wir haben den für unsere Untersuchungen erforderlichen Naphtoläthyläther in Mengen von mehreren Kilogrammen nach drei verschiedenen Methoden hergestellt, welche insgesamt brauchbare Resultate liefern.

Die von Schaeffer angewandte typische Reaction lässt sich vereinfachen und verbilligen, wenn man statt des Jodäthyls Bromäthyl anwendet. Sie vollzieht sich schon auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, verläuft zuerst sehr rasch, wird aber zum Schluss träge, sodass es uns selbst bei Anwendung eines Ueberschusses von Bromäthyl nicht gelungen ist, auch die letzten Spuren von Naphtol in den Aether zu verwandeln. Die Ausbeuten sind gut, es wurde ein dem angewandten Naphtol gleiches Gewicht an Aether erhalten, welcher bei 15 mm Druck zwar constant bei  $148^{\circ}$  siedete, bei der nachfolgenden Untersuchung aber sich immer noch nicht als frei von Naphtol erwies.

Das von Henriques und Gattermann angegebene Verfahren des Erhitzens von Naphtol mit Alkohol und Schwefelsäure ist für den

<sup>1)</sup> Orndorff und Kortright, Amer. Chem. Journ. 13, 157.

<sup>2)</sup> Gattermann, Ann. d. Chem. 244, 72.

<sup>3)</sup> Grandmougin und Michel, diese Berichte 25, 978 [1892].

<sup>4)</sup> F. Heermann, Journ. f. prakt. Chem. 44, 238; 49, 130.

Gebrauch im Laboratorium sehr bequem, aber weit davon entfernt, »nahezu quantitative« Ausbeuten zu liefern. Es ist dies auch garnicht möglich, da wir es hier mit einer umkehrbaren Reaction zu thun haben. Die Schwefelsäure, welche das bei der Wechselwirkung von Naphtol und Alkohol abgespaltene Wasser aufnimmt, wird dadurch verdünnt und beginnt nun, hydrolytisch spaltend auf schon gebildeten Aether einzuwirken. Da diese verdünntere Säure sich nach einiger Zeit aus dem zunächst homogenen Gemisch absondert, so kann man sie abhebern und durch neue, stärkere Säure ersetzen, wobei man gut thut, auch noch etwas absoluten Alkohol zuzugeben. Immerhin gelingt es kaum, mehr als ein dem angewandten Naphtol gleiches Gewicht an Aether zu erhalten, welcher auch immer noch unverändertes Naphtol aufgelöst enthält.

Dasjenige Verfahren, welchem wir für eine fabrikmässige Herstellung des Aethers vor allen anderen den Vorzug geben würden, weil es die besten Ausbeuten und das reinste Product liefert, besteht in der Einwirkung von Naphtolalkali auf Kaliumäthylsulfat unter Druck. Da das Reaktionsgemisch alkalisch ist, so kann man in blanken Stahlgefässen arbeiten. Wir benutzten verschraubbare Stahlröhren von 220 ccm Inhalt, welche wir mit je 72 g Naphtol beschickten, welches in 85 ccm einer 36-procentigen Kalilauge (statt theor. 77.4 ccm) gelöst worden war. Natronlauge ist weniger zu empfehlen, weil das Naphtolnatrium viel weniger leicht löslich ist und sich daher als dicker Brei ausscheidet. Zu der Lösung werden dann noch 90 g krystallisirtes Kaliumäthylsulfat hinzugefügt. Die verschraubten Röhren werden 6 Stdn. auf 150° erhitzt. Aus dem Röhreninhalt scheidet sich der Aether als dickes, braunes Oel ab, welches von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und weiter verarbeitet wird. Die Ausbeute beträgt 75–80 pCt. der Theorie und dürfte sich wohl noch steigern lassen.

Nach welcher dieser Methoden man den Aether auch darstellen möge, so enthält er doch stets noch unverändertes Naphtol. Das scheint auf den ersten Blick ein geringer Uebelstand. Man sollte meinen, dass ein einfaches Waschen des Aethers mit Natron- oder Kali-Lauge genügen müsste, um das Naphtol zu entfernen. In der That gelingt es, die Hauptmenge desselben auf diese Weise zu beseitigen, gewisse Mengen Naphtol aber verbleiben in dem Aether, so oft man die Waschungen auch wiederholen mag. Der Grund dafür liegt darin, dass nicht nur Naphtol, sondern auch die Alkalisalze desselben in dem Aether ziemlich löslich sind. Sie gehen daher nicht vollständig in die wässrige Waschlauge über.

Nicht nur bei dieser Gelegenheit, sondern auch im weiteren Verlauf dieser Untersuchungen haben wir die höchst merkwürdigen Löslich-

keitsverhältnisse des Naphtoläthyläthers und seiner Derivate beobachten können, welche nicht selten die völlige Reindarstellung dieser Körper ausserordentlich erschweren.

Wir haben allen Grund anzunehmen, dass sämtliche Präparate von  $\alpha$ -Naphtoläthyläther, welche bisher untersucht und verarbeitet worden sind, erhebliche Mengen von  $\alpha$ -Naphtol enthalten haben, und wir erklären uns durch diese Annahme die auffallende Tatsache, dass die physikalischen Constanten dieses Körpers bis jetzt insgesamt ungenau bestimmt worden sind.

Es schien uns von Wichtigkeit, zunächst eine Reaction aufzufinden, durch welche sich der Naphtolgehalt des Aethers mit Sicherheit nachweisen lässt. Es gelingt dies mit Hilfe von Diazobenzolsulfonsäure, welche sich bekanntlich in fester Form darstellen und beliebig lange aufbewahren lässt. Zerschüttelt man eine Probe des zu untersuchenden Aethers in 1-procentiger Kalilauge und fügt zu der erhaltenen Emulsion eine kleine Menge Diazobenzolsulfonsäure, so tritt bei Gegenwart von Naphtol sofort eine intensive carminrothe Färbung der wässrigen Flüssigkeit ein, während völlig naphtolfreier Aether keine Spur einer Roth- oder Rosa-Färbung erkennen lässt.

Mit Hilfe dieser Reaction haben wir feststellen können, dass weder die directe Destillation des Aethers für sich, noch auch die Destillation mit Wasserdampf, noch sogar eine Destillation unter Zusatz von Kalkmilch im Stande ist, den Naphtolgehalt des Aethers völlig zu beseitigen.

Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sich der Aether nur in geringen Mengen. Bei der directen Destillation scheint trotz der entgegengesetzten Angaben in der Literatur eine geringe Zersetzung stattzufinden. Dagegen ist die Destillation unter vermindertem Druck ein vorzügliches Mittel zur Reinigung des rohen Aethers, wengleich auch durch sie die letzten Spuren anhaftenden Naphtols nicht entfernt werden.

Der an der Luft destillirte Aether färbt sich beim Stehen rasch dunkelbraun. Der im Vacuum überdestillirte bildet zunächst eine blassgelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei einigem Stehen schön grün wird. Der völlig reine Aether ist wasserklar und verändert sich nicht, selbst wenn er Monate lang im Dunkeln aufbewahrt wird. Dem Licht und der Luft ausgesetzt, färbt er sich langsam himmelblau.

Die Herstellung eines derartigen Präparates gelingt unter Zuhilfenahme der schon erwähnten Reaction mit Diazobenzolsulfonsäure. Die Rosafärbung, welche dieses Reagens in dem mit verdünnter Lauge zerschüttelten Aether hervorbringt, beruht auf der Bildung des unter dem Namen » $\alpha$ -Naphtolorange« oder »Tropaeolin 000 No. 1« bekannten Farbstoffes, welcher durch freies Alkali schön carminroth gefärbt wird. Aber dieser Farbstoff vermag in alkalischer Lösung

selbst wieder mit Diazobenzolsulfosäure zu reagiren, wobei ein schmutzig braun gefärbter Tetrazofarbstoff des  $\alpha$ -Naphtols entsteht. Hierauf lässt sich eine Methode zur Beseitigung der letzten Mengen Naphtol gründen, welche dem Aether noch anhaften.

Der durch Alkali von der Hauptmenge des Naphtols befreite, dann im Vacuum rectificirte Aether wird mit einer reichlichen Menge einprocentiger Kalilauge versetzt und mit derselben zerschüttelt. Dann fügt man Diazobenzolsulfosäure in kleinen Mengen hinzu und fährt damit fort, bis die anfangs auftretende prachtvolle Carminfarbe wieder verschwindet und in ein schmutziges Braun der wässrigen Lösung sich verwandelt. Der beim Stehen zu einer Oelschicht zusammenfließende Aether wird abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und nochmals im Vacuum rectificirt.

Schon Schaeffer hat angegeben, dass der Aether selbst bei  $-5^{\circ}$  noch flüssig ist. Wir können diese Angabe, soweit der naphtolhaltige Aether in Betracht kommt, dahin erweitern, dass derselbe auch bei  $-25^{\circ}$  keinerlei Tendenz zum Erstarren zeigt. Es schien uns indessen nicht überflüssig, auch das ganz naphtolfreie Product nach dieser Richtung hin zu untersuchen. Dabei haben wir gefunden, dass der  $\alpha$ -Naphtoläthyläther ein fester Körper ist, dessen Schmelzpunkt bei  $+5.5^{\circ}$  liegt. Allerdings ist derselbe ausserordentlich geneigt, Ueberschmelzungserscheinungen zu zeigen. Um ihn zum ersten Mal in fester Form zu erhalten, verfährt man am besten so, dass man eine Probe unter heftigem Umrühren in einer Mischung aus fester Kohlensäure und Aether abkühlt. Unterlässt man dabei das Rühren, so gesteht die Probe zu einem durchsichtigen Glase, rührt man aber fleissig um, so erhält man schöne Krystalle, mit deren Hülfe man grössere Portionen des Aethers, welche nur durch Kochsalz und Eis oder gar nur durch Eis allein abgekühlt sind, zur Krystallisation bringen kann. Die ausgeschiedenen Krystalle haben wir auf Thontellern, welche stark abgekühlt waren, von den noch flüssigen Antheilen befreit und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis der Schmelzpunkt der Krystalle constant wurde.

Der Siedepunkt des reinen Aethers wurde unter 760 mm Druck bei  $276.4^{\circ}$  (corr.), unter 766 mm Druck bei  $276.6^{\circ}$  (corr.) gefunden. Im Vacuum bei 19 mm Druck und einer Oelbadtemperatur von  $185^{\circ}$  überdestillirt, siedete der Aether völlig constant bei  $160^{\circ}$  (Quecksilberfaden ganz im Dampf).

Wie man sieht, weichen die gefundenen Siedepunkte von dem des Naphtols ( $278-280^{\circ}$ ) nur wenig ab. Die Unmöglichkeit, den Aether durch Destillation vom beigemengten Naphtol zu befreien, wird dadurch verständlich.

Der Siedepunkt des Aethers sinkt auffallend stark mit der Herabsetzung des überlastenden Druckes. In dem mit Hülfe einer Oelpumpe leicht herzustellenden und aufrecht erhaltbaren Vacuum, bei welchem eine angeschlossene Geissler-Röhre geschichtetes Licht und beginnende grüne Fluorescenz des Glases zeigt (also bei etwa 2 mm Druck), gelang es, grosse Mengen des Aethers ganz constant bei 106—106.5° überzusieden, wobei das Thermometer ganz im Dampf und die Temperatur des heizenden Oelbades constant 127—130° war.

Mit dem völlig reinen, farblosen Aether hat Hr. Prof. Rubens im physicalischen Institut der hiesigen Hochschule die Bestimmung des Brechungsexponenten für verschiedene Wellenlängen vorgenommen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank sagen. Die dabei erzielten Resultate waren folgende:

Linie	Wellenlänge	Brechungsexponent
K $\beta$	404.6	1.65924
H $\gamma$	434.0	1.64106
H $\beta$	486.1	1.62173
Tl	435.1	1.60888
Na	589.3	1.59916
H $\alpha$	656.3	1.59321
K $\alpha$	768.0	1.53610

Aus diesen Bestimmungen ergibt sich der Dispersionsquotient  $\nu = 21.0$ .

Das specifische Gewicht des reinen Aethers fanden wir bei 19° zu 1.061. Orndorff und Kortright haben bei 0° 1.0746 gefunden; diese wesentlich höhere Zahl dürfte wohl nicht nur auf die niedrigere Temperatur, bei welcher diese Forscher arbeiteten, zurückzuführen sein, sondern auch auf die Gegenwart von Naphtol, dessen spec. Gewicht 1.224 beträgt.

#### Naphtoläthyläther-Parasulfosäure.

Die Herstellung der Sulfosäure unseres Aethers interessirte uns zunächst im Hinblick auf eine Angabe Heermann's, der zu Folge sich diese Sulfosäure glatt in das entsprechende Nitroderivat umwandeln lassen soll. Auf diese merkwürdige Reaction werden wir weiter unten noch zurückkommen. Es sei uns zunächst gestattet, die Sulfosäure selbst und einige ihrer Derivate zu charakterisiren.

Die Parasulfosäure des Aethers ist schon von Heermann<sup>1)</sup> in der Weise erhalten worden, dass er gleiche Theile Aether und Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zum Erstarren erhitzte. Die Säure selbst hat er nicht isolirt, sondern die Lösung der Rohschmelze mit Kochsalz ausgesalzen, wobei er sofort das Natriumsalz in Form

<sup>1)</sup> F. Heermann, Journ. f. prakt. Chem. 49, 130.

glänzender Blättchen erhielt, mit denen er weitere Versuche anstellte. In dem durch Wechsellöserzeugung erhaltenen Baryumsalz wurde das Baryum bestimmt.

Wir haben ein wesentlich anderes Verfahren zur Gewinnung der Säure und ihrer Salze eingeschlagen und haben dieselben einem eingehenden Studium unterworfen, wobei wir zu unerwarteten Resultaten gelangt sind.

Die wässrigen Lösungen der freien Säure sowohl wie ihrer Salze, sind gute Lösungsmittel für Naphtoläthyläther und viele andere Substanzen, welche an sich in Wasser unlöslich sind. Darauf muss bei der Herstellung dieser Substanzen Rücksicht genommen werden. Ein gut krystallisirtes Salz dieser Säure kann unter Umständen merkliche Mengen freien Naphtoläthyläthers enthalten, welche auch durch Umkrystallisiren nicht zu entfernen sind. Am besten ist es, zuerst die freie Säure rein herzustellen und aus ihr dann die Salze zuzubereiten.

Die nachstehende, aus vielen Versuchen hervorgegangene Vorschrift kann empfohlen werden.

In einen trocknen Kolben werden 100 g Naphtoläthyläther eingewogen. Dann lässt man durch einen Diazotirtrichter<sup>1)</sup> langsam und unter stetem Umschwenken 200 ccm concentrirte Schwefelsäure zufließen, welche von Stickstoffverbindungen frei sein muss. Es entsteht eine orangebraune Lösung, welche man auch nach Beendigung des Zuflusses der Säure fortwährend in Bewegung hält, sodass sie die Wände des Kolbens gleichmässig überzieht. Die Reactionswärme reicht aus, um die Sulfürung zu Ende zu führen. Nach kurzer Zeit erscheinen kleine Krystalle der Säure, und schliesslich erstarrt alles zu einer harten Kruste, welche in gleichmässiger Dicke die Wände des Kolbens überzieht. Der gut verschlossene Kolben wird dann über Nacht bei Seite gesetzt.

Am folgenden Tage werden 300 ccm nahezu siedendes Wasser in den Kolben eingegossen, wobei sich der Inhalt, wenn er gut vertheilt worden war, in wenigen Minuten auflöst. Die erhaltene Lösung wird in eine Krystallisirschale ausgegossen, der Kolben mit 100 ccm Wasser ausgespült und das Spülwasser zu der Hauptmenge gegeben.

<sup>1)</sup> Dieser jetzt schon im Handel erhältliche kleine Apparat erweist sich als sehr bequem, wenn es sich darum handelt, zwei Flüssigkeiten allmählich mit einander zu vermischen und dabei das Mischgefäss tüchtig umzuschwenken. Er besteht aus einem Trichterrohr, in welchem unmittelbar unter dem Trichter eine ziemlich grosse Kugel aufgeblasen ist. Aus dieser kann die Flüssigkeit beim Umschwenken nicht herausspritzen, während die untere Spitze des Trichters zur Erzielung eines excentrischen Einfalles der Tropfen etwas umgebogen und zu einer Capillare ausgezogen ist.

Es ist nicht etwa möglich, den Kolbeninhalt mit Wasser auszukochen; bei solcher Behandlung würde die Säure, deren Zersetzungstemperatur bei  $75^{\circ}$  liegt, glatt auf wieder in den Aether und freie Schwefelsäure zerfallen. Die angegebenen Verhältnisse sind so gewählt, dass das heisse Wasser durch den Kolbeninhalt auf  $60-65^{\circ}$  abgekühlt wird, welche Temperatur noch ausreicht, um rasch die Bildung einer concentrirten Lösung herbeizuführen. Beim Erkalten erstarrt diese Lösung zu einem Brei von schönen, weissen Blättern der freien Säure. Die bräunliche Mutterlauge enthält fast keine Spur der Säure mehr und wird am besten in einer verbleiten Centrifuge von den Krystallen abgeschleudert oder auf dem Saugfilter von denselben abgesogen.

Die so erhaltene Säure enthält, wie schon erwähnt, etwas Naphtoläthyläther, welcher ihr hartnäckig anhaftet und daher vor allem entfernt werden muss, wozu sich Waschungen mit Chloroform am besten bewährt haben. Benzol, Aether und dergl. werden ebenso wie der Naphtoläthyläther von der Säure gelöst. Wünscht man die Krystalle der Säure zu erhalten, so wäscht man diese auf einem Saugfilter mit reichlichen Mengen von Chloroform, wobei auch die noch anhaftende saure Mutterlauge durch das Chloroform verdrängt wird. Beabsichtigt man, die Säure in eines ihrer Salze überzuführen, so ist es bequemer, die Krystalle in Wasser zu lösen und diese Lösung zwei Mal mit Chloroform auszuschütteln, die wässrige Lösung nochmals zu filtriren und dann mit derjenigen Base abzusättigen, deren Salz man herstellen will.

#### Freie Naphtoläthersulfosäure.

Die auf die beschriebene Weise erhaltene, gut krystallisirte, rohe Säure lässt sich aus Wasser umkrystallisiren und auf diese Weise vollständig rein erhalten. Zu diesem Zweck löst man sie in ihrem gleichen Gewicht Wasser von  $50^{\circ}$  und lässt die Lösung erkalten, die Sulfosäure schießt dann in Form kleiner Täfelchen an. In Form prachtvoller, vierseitiger, etwas rhombischer Tafeln von mehr als 1 cm Durchmesser erhält man sie, wenn man eine etwas verdünntere Lösung in der Kälte langsam verdunsten lässt.

Wir sind gewohnt, die Sulfosäuren von aromatischen Kohlenwasserstoffen und ähnlich gearteten Körpern als Syrupe oder doch besten Falls als höchst zerfliessliche Krystalle zu erhalten. Die Sulfosäure des Naphtoläthyläthers macht von dieser Regel eine Ausnahme, indem ihre Krystalle nicht nur vollkommen luftbeständig sind, sondern sogar im Exsiccator unter Abgabe des in ihnen enthaltenen Krystallwassers verwittern.

Merkwürdiger Weise gelingt es nicht, das in der krystallisirten Säure enthaltene Wasser durch Erhitzen im Trockenschranke auszu-



treiben. Beim mehrstündigen Erhitzen auf 60°, ja sogar auf 70° zeigt die Säure keine nennenswerthe Gewichtsabnahme. Bei 75° tritt eine solche ein, aber das abgespaltene Wasser wird sofort zur Hydrolyse der Säure selbst verwendet, welche sich dunkel färbt und deutlich nach abgespaltenem Naphtoläthyläther zu riechen beginnt.

Im Exsiccator dagegen wird das vorhandene Krystallwasser, je nach der obwaltenden Temperatur mehr oder weniger rasch, in 10–20 Tagen vollständig, abgespalten. Die krystallisirte Säure enthält 2 Mol. Krystallwasser.

0.5668 g Säure verloren 0.07 g Wasser.

$C_{10}H_6<\begin{smallmatrix} OC_2H_5 \\ SO_3H \end{smallmatrix}$  Ber.  $H_2O$  12.50. Gef.  $H_2O$  12.35.

Die durch Verwitterung wasserfrei gewordene Säure lässt sich andauernd auf 100° erhitzen, ohne dass Zersetzung eintritt. Die ersten Spuren einer solchen zeigen sich erst bei 103°. Die gleiche Zersetzungstemperatur wird auch für die wasserhaltige Säure gefunden, wenn man sie in Form einzelner Stäubchen im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt.

Der Krystallwassergehalt der aus Wasser krystallisirten Säure lässt sich auch durch Titrirung derselben nachweisen.

Zur Titrirung wurde eine Kalilauge benutzt, welche 5.3461 g Kalihydrat im Liter enthält. Von dieser Kalilauge mussten 0.4228 g der Säure 15.37 ccm gebrauchen, wenn die Säure wirklich 2 Mol. Krystallwasser enthält. Gebraucht: 15.40 ccm.

0.3849 g Säure verlangten 13.99 ccm Lauge. Gebraucht: 14.0 ccm.

Wäre die Säure wasserfrei gewesen, so hätte sie 17.57, bezw. 15.99 ccm unserer Kalilauge aufnehmen müssen.

Salze der Naphtoläthyläthersulfosäure.

1. Ammoniumsalz. Dieses Salz dürfte wohl das schönste unter den vielen prächtig krystallisirenden Salzen unserer Säure sein. Es ist in siedendem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Beim langsamen Erkalten heisser Lösungen schießt es in prachtvollen, glasklaren Tafeln mit spiegelglänzenden, wohl ausgebildeten Flächen an. Diese Krystalle scheinen dem rhombischen System anzugehören und aus einer Combination des Prismas mit der Pyramide und den besonders stark entwickelten Seitenflächen zu bestehen.

Die Krystalle sind wasserfrei. Sie lassen sich auf 105° erhitzen, ohne sich zu verändern.

Der Ammoniakgehalt wurde durch Austreiben mit Kalilauge und Titrieren ermittelt. 1.321 g Substanz verbrauchten 4.9 ccm n.-Schwefelsäure.

$C_{10}H_6<\begin{smallmatrix} OC_2H_5 \\ SO_3.NH_4 \end{smallmatrix}$  Ber.  $NH_3$  6.32. Gef.  $NH_3$  6.30.

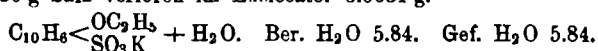
0.1441 g Sbst.: 0.0833 g  $H_2O$ , 0.2791 g  $CO_2$ .

Ber. H 5.58, C 53.53.

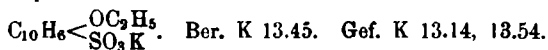
Gef. » 6.42, » 52.82.

2. Kaliumsalz. Dieses Salz ist in seinen Löslichkeitsverhältnissen dem Ammoniumsalz ähnlich. Es krystallisirt aus heissen Lösungen ebenfalls in Tafeln, welche aber niemals so schön ausgebildet sind, wie die des Ammoniumsalzes. Diese Krystalle sind luftbeständig, verwittern aber im Exsiccator unter Abgabe eines Moleküles Krystallwasser.

1.0830 g Salz verloren im Exsiccator 0.0631 g.

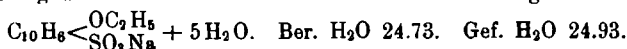


0.4955 g (bei 115° getrocknetes Salz): 0.1450 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — 0.2370 g Sbst.: 0.0715 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .



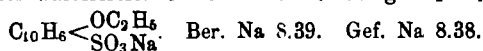
3. Natriumsalz. Dieses schon von Heermann dargestellte Salz zeigt ein eigenartiges Verhalten, welches von dem genannten Forscher übersehen worden ist. Lässt man es nämlich aus seiner heissen Lösung durch Abkühlen krystallisiren, so scheidet es sich zunächst in wasserklaren rechteckigen Tafeln ab, welche mitunter in Folge ihrer sehr geringen Dicke in den prächtigsten Farben irisiren. Aber noch ehe die Flüssigkeit vollkommen erkaltet und die Krystallisation beendet ist, verwandeln sich diese Tafeln plötzlich in Drusen, aus denen lange, sechseckige Prismen hervorstechen. Diese Umwandlung erfolgt unter Wasseraufnahme. Man kann die Prismen sehr schön ausgebildet erhalten, wenn man eine gesättigte Lösung des Salzes in der Kälte verdunsten lässt. Die aus der Mutterlauge herausgefischten Krystalle beginnen nach dem Abtrocknen mit Filtrirpapier sofort zu verwittern.

1.9513 g dieser Prismen verloren im Exsiccator 0.4864 g.



Dieses Salz enthält also 5 Moleküle Krystallwasser.

0.4208 g des wasserfreien Salzes lieferte 0.1088 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



Die geschilderten Erscheinungen treten nur auf, wenn die Lösungen des Natriumsalzes frei sind von anderen Salzen. Aus Lösungen, welche Soda oder Kochsalz enthalten, krystallisirt das Natriumsalz in glänzenden Blättchen, welche nicht verwittern, sondern wasserfrei zu sein scheinen. Eine Analyse wurde nicht vorgenommen, da dem Salz offenbar die in der Mutterlauge vorhandenen fremden Salze anhaften müssen. Dieses Salz ist es, welches Heermann beim Ausfällen der Lösung des Sulfirungsgemisches mittels Kochsalz erhielt.

4. Das Baryumsalz wird am besten durch Wechselzersetzung erhalten. Es ist in heissem Wasser sehr schwer, in kaltem so gut wie unlöslich und scheidet sich beim Zusatz von Chlorbaryum zu der

heissen Lösung eines der Alkalisalze in Form schneeweisser, perlglänzender Blättchen aus. Dieses Salz ist schon von Heermann hergestellt und analysirt worden. Wir können aber die Angabe dieses Forschers, dass das Salz wasserfrei sei, nicht bestätigen. Allerdings lässt sich der Wassergehalt nicht direct bestimmen, da das Salz bei 70° noch kaum an Gewicht verliert, bei 80° aber schon deutlich sich zu zersetzen beginnt. Dagegen haben mehrfach und mit übereinstimmenden Resultaten wiederholte Baryumbestimmungen uns keinen Zweifel daran gelassen, dass das Salz 1 Mol. Krystallwasser enthält.

0.2288 g Sbst.: 0.0810 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3122 g Sbst.: 0.1100 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2761 g Sbst.: 0.0979 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2441 g Sbst.: 0.0863 g BaSO<sub>4</sub>.

$(C_{10}H_6 < \overset{OC_2H_5}{SO_3} -)$ , Ba + H<sub>2</sub>O. Ber. Ba 20.85.  
Gef. » 20.82, 20.72, 20.85, 20.78.

5. Strontiumsals. Dasselbe ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in rechteckigen Täfelchen, bei welchen oft zwei Ecken abgeschrägt sind. Mitunter ist die Abschrägung ungleich stark an den beiden Ecken, sodass eine dreiseitige oder trapezoidische Gestalt der Täfelchen zu Stande kommt.

Auch dieses Salz lässt sich, ganz ebenso wie das Baryumsalz, längere Zeit auf 70–80° erhitzen, ohne sein Krystallwasser zu verlieren; bei 85° dagegen tritt totaler Zerfall unter Abspaltung von Naphtoläthyläther ein. Dagegen zeigt der gefundene Strontiumgehalt ganz unzweideutig das Vorhandensein von 2 Mol. Krystallwasser an.

0.2313 g Sbst.: 0.0677 g SrSO<sub>4</sub>. — 0.3685 g Sbst.: 0.1081 g SrSO<sub>4</sub>. — 0.1606 g Sbst.: 0.0470 g SrSO<sub>4</sub>.

$(C_{10}H_6 < \overset{OC_2H_5}{SO_3} -)$ , Sr + 2H<sub>2</sub>O. Ber. Sr 14.0.  
Gef. » 13.97, 14.00, 13.96.

Chlorid der Naphtoläthyläthersulfosäure. Durch Verreiben des getrockneten Kaliumsalzes mit der theoretischen Menge Phosphorpentachlorid entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur in glatter Weise das Chlorid der Säure, welches, da es von Wasser weder gelöst noch angegriffen wird, durch Ausziehen des Reaktionsgemisches mit Wasser isolirt und nach dem Trocknen aus Aethyläther oder Ligroin umkrystallisirt werden kann. Aus 29 g des Kaliumsalzes wurden auf diese Weise 19 g oder 70 pCt. der Theorie des völlig reinen Chlorides erhalten. Dasselbe krystallisirt in sechseitigen Tafeln von blassegelblicher Farbe und vom Schmp. 101°.

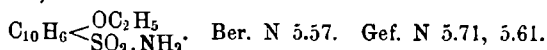
0.2141 g Sbst.: 0.1132 g AgCl, 0.1843 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2464 g Sbst.: 0.1304 g AgCl, 0.2129 g BaSO<sub>4</sub>.

$C_{10}H_6 < \overset{OC_2H_5}{SO_3} Cl$ . Ber. Cl 13.09, S 11.84.  
Gef. » 13.05, 13.06, » 11.82, 11.86.

Amid der Naphtoläthyläthersulfosäure. Durch inniges Zerreiben von 2 Th. des Chlorides mit 3 Th. Ammoniumcarbonat und vorsichtiges Erwärmen des Gemisches entsteht in normaler Weise

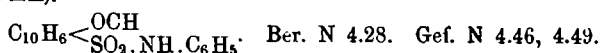
das Amid, welches mit Wasser und Aether ausgewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt wird. Es bildet schöne, derbe, reinweisse Nadeln vom Schmp. 167°.

0.2174 g Sbst.: 10.8 ccm N (19.5°, 762 mm). — 0.1598 g Sbst.: 7.8 ccm N (19.5°, 762 mm).



Anilid der Naphtoläthyläthersulfosäure. Dasselbe wurde durch Erhitzen des Chlorides mit der anderthalbfachen Menge Anilin bis zur völligen Lösung, Ausfällen und Waschen mit verdünntem Alkohol und Krystallisation aus starkem Alkohol in flachen, langen Nadeln vom Schmp. 178° erhalten.

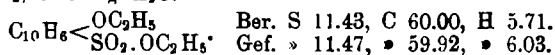
0.2004 g Sbst.: 7.9 ccm N (23°, 766 mm). — 0.2106 g Sbst.: 8.3 ccm N (21°, 763 mm).



Ester der Naphtoläthyläthersulfosäure. Im Gegensatz zu vielen anderen Sulfosäuren, deren Ester sich nur schwierig herstellen lassen, liefert die Naphtoläthyläthersulfosäure mit grösster Leichtigkeit den zugehörigen Aethyl- und Methyl-Ester, wenn man ihr Chlorid in der geringsten erforderlichen Menge absoluten Aethyl- oder Methyl-Alkohols kochend löst und die Lösung langsam erkalten lässt. Die Ester scheiden sich ab und können durch Umkrystallisiren aus dem zugehörigen Alkohol rein erhalten werden.

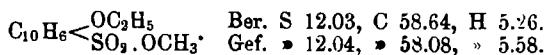
Aethylester. Lange, dreikantige Säulen. Schmp. 102—103°.

0.1918 g Sbst.: 0.1602 g BaSO<sub>4</sub> (nach Carius). — 0.2904 g Sbst.: 0.6379 g CO<sub>2</sub>, 0.1577 g H<sub>2</sub>O.



Methylester. Farblose Blätter vom Schmp. 105—106°.

0.2314 g Sbst.: 0.2029 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2551 g Sbst.: 0.5432 g CO<sub>2</sub>, 0.1283 g H<sub>2</sub>O.



Wenn man die krystallisirte freie Naphtoläthyläthersulfosäure mit Essigsäureanhydrid übergiesst, wobei man von dem Letzteren am besten die vierfache Menge verwendet, so lösen sich die Krystalle der Säure ziemlich rasch und unter merklicher Erwärmung auf. Beim ruhigen Stehen der Lösung in einem wohlverschlossenen Gefässe scheiden sich dicke, durchsichtige Krystalle aus. Nach 1—2 Tagen ist ihre Bildung beendigt. Diese Krystalle werden am besten nur durch Abpressen von der Mutterlauge befreit, da sie durch die meisten Lösungsmittel, insbesondere durch Wasser und Alkohol, zersetzt werden. Auch beim Erwärmen des Körpers findet Zersetzung statt.

Diese eigenartige Substanz erwies sich bei der näheren Untersuchung als das gemischte Anhydrid der Essig- und Naphtoläthyläthersulfo-Säure. Seine Bildung kommt dadurch zu Stande, dass das Essigsäureanhydrid der freien Sulfosäure nicht nur ihr Krystallwasser entzieht, sondern sogar auf die Sulfoxygruppen zweier Moleküle der Säure wasserabspaltend wirkt, wobei zunächst das Anhydrid der Sulfosäure selbst gebildet werden mag, welches dann mit einem weiteren Molekül Essigsäureanhydrid zu dem gemischten Anhydrid sich umsetzt.

Diese Reaction ist, so viel uns bekannt, das erste Beispiel einer Anhydridbildung bei Sulfosäuren, welche der Theorie nach vollkommen möglich ist, aber noch weniger willig einzutreten scheint als die Veresterung dieser Säuren.

Die Zusammensetzung des Körpers entspricht der oben gemachten Annahme. Sie wurde durch zwei Schwefelbestimmungen controllirt.

0.2482 g Sbst.: 0.1965 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1286 g Sbst.: 0.1024 g BaSO<sub>4</sub>.

$C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$  Ber. S 10.89. Gef. S 10.88, 10.93.

Ein Körper von der angenommenen Zusammensetzung muss natürlich durch Wasser in Essigsäure und Naphtoläthyläthersulfosäure zerlegt werden. Die Menge der gebildeten Säuren lässt sich genau berechnen, ebenso wie die Menge Normalalkali, welche zu ihrer Absättigung erforderlich sein muss. Bei drei Versuchen, bei welchen abgewogene Mengen der Substanz mit Wasser zersetzt und dann alsbald mit frischer Kalilauge von bekanntem Gehalt unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator titirt wurden, wurde die nachfolgende Uebereinstimmung mit der Theorie erzielt:

Für 0.2385, 0.3573, 0.4847 g Sbst.:

Ber. ccm Lauge: 16.64, 24.9, 33.8.

Gef. » » 16.6, 24.9, 33.15.

Die zur Titration benutzte Kalilauge enthielt im ccm 0.005468 g KOH.

Sehr eigenartig ist auch das Verhalten dieses gemischten Anhydrides beim einfachen Stehen an der Luft. Dabei nimmt dasselbe zunächst fortwährend an Gewicht ab, indem es einen starken Geruch nach Essigsäureanhydrid (nicht etwa nach Essigsäure, wie man vielleicht erwarten könnte) verbreitet. Gleichzeitig färbt sich der Rückstand auf dem Uhrglase grau-grünlich. Nach einiger Zeit erreicht die Gewichtsabnahme ihr Maximum, der Geruch nach Essigsäureanhydrid hört vollständig auf, und nun beginnt eine Gewichtszunahme, wobei die Substanz wieder vollkommen weiss wird. Das Gewicht wird constant, wenn es etwa 2 pCt. weniger als das der ursprünglich angewandten Substanz beträgt. Der Inhalt des Uhrglases besteht dann aus der vollkommen reinen, den ursprünglichen Gehalt von 2 Mol.

Krystallwasser aufweisenden Naphtoläthyläthersulfosäure. Da die durch allmähliches Verwittern der krystallwasserhaltigen Säure im Exsiccator darstellbare wasserfreie Säure schneeweiss ist, so liegt die Vermuthung nahe, dass die bei der freiwilligen Zersetzung des gemischten Anhydrides intermediär entstehende grüne Substanz das Anhydrid der Naphtoläthyläthersulfosäure ist, doch wollen wir dies nicht mit Bestimmtheit behaupten.

Ein recht eigenthümliches und je nach den obwaltenden Versuchsbedingungen verschiedenartiges Verhalten zeigt die Naphtoläthyläthersulfosäure gegen primäre aromatische Amine.

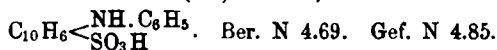
Bei gelindem Erwärmen der mit überschüssigem Anilin übergossenen, krystallisirten, freien Säure löst dieselbe sich auf, und es entsteht ihr Anilinsalz, welches nicht näher untersucht worden ist. Dasselbe entsteht auch, unter Entweichen von Ammoniak, wenn man das oben beschriebene, schön krystallisirende, wasserfreie Ammoniumsalz der Säure in seinem doppelten Gewicht Anilin durch kurzes Erwärmen auf etwa 120° auflöst.

Erhitzt man eine derartige Lösung etwa eine Viertelstunde bis zum Sieden, so bleibt sie klar, aber sie enthält nunmehr das Anilinsalz der Phenyl-naphtionsäure, welche sich durch Uebersäuern des Reaktionsgemisches mit verdünnter Salzsäure in Form weisser Krystalle abscheiden lässt.

Diese Säure ist bereits bekannt. Sie bildet sich nach dem in dem D. R.-P. 70349 der Farbenfabriken vorm. F. Bayer angegebenen Verfahren durch längeres Erhitzen von Naphtionsäure mit Anilin und salzsaurem Anilin. Doch wird sie nach diesem Verfahren nur mit schlechten Ausbeuten und durch einen hartnäckig anhaftenden, violetten Farbstoff verunreinigt erhalten, sodass ihre Herstellung aus der Naphtoläthersulfosäure entschieden vorzuziehen ist. Die Säure ist von Carlicsek<sup>1)</sup> näher untersucht worden. Unser Product stimmte in jeder Hinsicht mit dem von ihm beschriebenen überein.

Zur Analyse wurde die bei 115—120° getrocknete freie Säure benutzt.

0.2090 g Sbst.: 8.8 ccm N (17°, 756 mm).



Erhitzt man die wie oben angegeben bereitete Anilidlösung längere Zeit zum Sieden, so trübt sie sich und scheidet ein schweres, weisses Krystallmehl aus. Dasselbe erwies sich als das Anilinsalz der Sulfanilsäure. In der Mutterlauge lässt sich unschwer  $\alpha$ -Naphtylphenylamin nachweisen. Es hat somit eine Wanderung der Sulfogruppe

<sup>1)</sup> Inaugural-Dissertation, Freiburg i. d. Schweiz.

vom Naphtylphenylamin zum Anilin stattgefunden. Diese Reaction ist vermuthlich auch der Grund, weshalb bei der Phenylirung der Naphthionsäure nach dem patentirten Verfahren die Ausbeuten so gering ausfallen.

Noch anders verläuft die Reaction, wenn man Naphtoläthyläthersulfosäure oder ihr Ammoniumsalz mit Anilin übergiesst und sofort bis zum Sieden des Letzteren erhitzt. In diesem Falle wandert die Sulfogruppe ohne Weiteres zum Anilin, es scheidet sich sulfanilsaures Anilin in reichlicher Menge in weissen Krystallen aus, und beim Auflösen des von diesen abgesogenen Oeles in verdünnter Salzsäure bleibt ein öliges Rückstand, welcher fast ganz aus Naphtoläthyläther besteht. Die langsam verlaufende Bildung von Phenylnaphtionsäure hat keine Zeit gehabt, sich zu vollziehen.

Wir haben diese Versuche auch unter Anwendung von Paratoluidin an Stelle von Anilin wiederholt. Dasselbe wirkt in genau derselben Weise wie Anilin. Die dabei erhaltene Paratolynaphthionsäure ist noch unbekannt. Sie scheidet sich beim Ansäuern des Reactionsgemisches mit verdünnter Salzsäure in Form einer dicken Gallerte aus, welche sich bei einigem Stehen freiwillig in schöne, weisse Nadeln verwandelt. Durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und Wiederausfällen, wobei zunächst immer Gallertbildung eintritt, konnte sie rein erhalten werden. Schliesslich wurde sie noch aus siedendem Wasser umkrystallisirt, in welchem sie schwer löslich ist. Sie bildet lange, schmale, rechteckige Tafeln vom Schmp.  $194^{\circ}$  und ist krystallwasserfrei.

0.8005 g Sbst.: 11.7 ccm N ( $21^{\circ}$ , 758 mm).

$C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \text{SO}_3H \end{smallmatrix}$ . Ber. N 4.47. Gef. N 4.413.

Am interessantesten ist das Verhalten der Naphtoläthyläthersulfosäure gegen Salpetersäure. Ueber dasselbe hat bereits Heermann (a. a. O.) Mittheilungen gemacht, welche die erste Veranlassung zur Anstellung der hier beschriebenen Beobachtungen waren, sich aber als durchaus unrichtig erwiesen haben.

Der so leicht zugängliche Naphtoläthyläther lässt sich nämlich, wie dies überhaupt mit den Aethern der Phenole der Fall zu sein pflegt, nur schwierig nitriren. Mit den in der Technik üblichen Nitrirungsmitteln (Salpeterschwefelsäuren von verschiedener Zusammensetzung und Concentration) ist uns die Herstellung des Mononitroderivates überhaupt nicht gelungen, selbst dann nicht, wenn der Aether vorher mit gegen Salpetersäure unempfindlichen Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe stark verdünnt wurde.

Benutzt man den beim Arbeiten in grossem Maassstabe wenig geeigneten Eisessig als Verdünnungsmittel, so ist das Hauptproduct der

Reaction allerdings der so schön krystallisirende Para-Nitro-Naphtol-äthyläther; derselbe entsteht aber keineswegs »fast ausschliesslich«, wie Grandmougin und Michel a. a. O. angeben, sondern die beste Ausbeute, welche wir bei vorsichtigstem Arbeiten haben erzielen können, betrug 65 pCt. der Theorie an rohem Nitroderivat. Etwas mehr desselben mag noch in der Eisessig-Mutterlauge gelöst enthalten sein, lässt sich aber aus derselben wegen der begleitenden Isomeren nur sehr schwer isoliren. Auch das bei der Nitrirung nach Heermann's Vorschrift direct Ausgeschiedene ist keineswegs rein, sondern bedarf vielmaliger Krystallisation aus Eisessig, ehe der für die reine Substanz charakteristische Schmelzpunkt von  $116^{\circ}$  erreicht wird.

Unter diesen Umständen erschien eine Angabe Heermann's<sup>1)</sup> von Interesse, der zufolge sich die Naphtoläthyläthersulfosäure genau so verhalten sollte wie die Sulfosäuren des nicht äthylirten Naphtols, indem sie sich nämlich selbst mit der verdünntesten Salpetersäure glatt unter Ersatz der Sulfo- durch die Nitro-Gruppe in den nitrirten Aether verwandele. Dabei bildet sich, sagt Heermann, »bei Anwendung der berechneten Menge der Salpetersäure der  $\alpha_1\alpha_2$ -Nitronaphtoläther, bei überschüssiger Salpetersäure entsteht, wie zu erwarten war, der  $\alpha_1\beta_2\alpha_2$ -Dinitronaphtoläther, je nach Umständen allein oder in Begleitung der Mononitroverbindung.«

Da sich, wie oben gezeigt worden ist, die Parasulfosäure des Naphtoläthyläthers mit der grössten Leichtigkeit und mit guten Ausbeuten sehr rein herstellen lässt, so schien in den citirten, so bestimmten Angaben Heermann's eine einfache und bequeme Methode zur glatten Darstellung der Nitroderivate unseres Aethers gegeben zu sein. Desto mehr überraschte es uns, bei der Durchführung der zu ihrer Erprobung angestellten Versuche auf ganz unerwartete Schwierigkeiten zu stossen.

Das Mononitroderivat erhielten wir zunächst überhaupt nicht, weder bei Anwendung der berechneten Menge Salpetersäure, noch beim Heruntergehen unter dieselbe. Zwar trübten sich Lösungen der freien Sulfosäure sowohl wie ihrer Salze beim Zusatz selbst geringer Mengen von Salpetersäure je nach der Temperatur entweder sofort oder doch nach kurzer Zeit und scheiden gelb gefärbte, zunächst meist ölige, aber bald krystallinisch erstarrende Niederschläge aus, welche aber selbst beim Umkrystallisiren entweder gar kein Mononitronaphtolderivat geben oder nur geringe Mengen desselben. Dagegen liess sich in den meisten Fällen sehr leicht ein Körper isoliren, der den zwar etwas unscharfen, aber constanten Schmp.  $86-87^{\circ}$  zeigte und auch sonst dem Aethyläther des Dinitronaphtols glich, für welchen

<sup>1)</sup> P. Heermann, Journ. für prakt. Chem. 49, 130.



sein Entdecker, Martius<sup>1)</sup>, den Schmp. 88° angegeben hat. Sehr bald aber zeigte es sich, dass doch nicht dieser Aether vorlag, sondern dass das, was Heermann und auch wir zunächst dafür gehalten hatten, eine merkwürdige Molekularverbindung von Mononitronaphtoläthyläther mit (nicht veräthertem) Dinitronaphtol ist. Durch blosses Aufkochen mit ganz verdünntem Ammoniak lässt sich dieselbe in ihre Bestandtheile spalten: das Dinitronaphtol geht als Ammoniumsalz in Lösung, und das ungelöst Zurückbleibende ist der gesuchte Mononitroäther in reinem Zustande, aber freilich in einer Ausbeute, welche kaum die Hälfte dessen beträgt, was erhalten werden müsste, wenn die Angaben Heermann's richtig wären.

In diesem Verlaufe der Reaction bringen die verschiedensten Abänderungen der Mengen-, Concentrations- und Temperatur-Verhältnisse keine wesentlichen Unterschiede hervor; erst bei längerem Erhitzen oder bei Anwendung von viel Salpetersäure gewinnt die Bildung von Dinitronaphtol die Oberhand, und schliesslich tritt auch die Bildung harziger Schmierien auf, wie sie so häufig bei der Forcirung von Nitrirungsprocessen beobachtet werden.

Die nähere Erforschung dieser Vorgänge schien uns ein allgemeineres Interesse darzubieten; wir haben uns daher damit beschäftigt, festzustellen, welches wohl der Grund dieser gleichzeitigen Bildung zweier so heterogener Abkömmlinge des Naphtoläthyläthers sein mag. Es ist uns gelungen, den Mechanismus der Reaction einigermaassen klarzulegen.

Wir haben uns zunächst bemüht, Zusätze zu dem Reaktionsgemisch aufzufinden, welche in irgend einer Weise verändernd auf den Gang der Reaction einwirken. Einen solchen Zusatz haben wir im Harnstoff gefunden, welcher bei Einhaltung passender Concentrations- und Temperatur-Verhältnisse die Bildung von Dinitronaphtol fast vollkommen verhindert. Selbst geringe Mengen von Harnstoff bewirken, dass sich aus dem Nitrirungsgemisch, so sehr die Salpetersäure auch im Ueberschuss vorhanden sein mag, nur noch fast reiner Mononitronaphtoläthyläther ausscheidet, der an heisses, verdünntes Ammoniak höchstens Spuren von Martiusgelb abgibt und nach einmaliger Krystallisation aus Eisessig vollkommen rein ist. Aber die Ausbeute an diesem Product wird durch den Harnstoffzusatz nicht im Geringsten gesteigert. Es tritt vielmehr an Stelle des verschwundenen Dinitronaphtols ein anderes Reactionsproduct auf, welches in der Salpetersäure gelöst bleibt und dessen Isolirung uns schliesslich auch gelungen

<sup>1)</sup> Martius, Zeitschr. für Chem. 1868, 82. — Heermann, welcher das gleiche Product auch durch directe Nitrirung des Naphtoläthyläthers erhalten hat, fand für den ganz reinen Körper den Schmp. 92—93°.

ist. Dieses Product ist nichts anderes als die bisher unbekannte Orthonitro-Naphtoläthylätherparasulfosäure.

Aus diesen Beobachtungen ergibt es sich, dass sich die Naphtoläthyläthersulfosäure dem nitrirenden Einfluss der Salpetersäure gegenüber fast genau so verhält wie der nicht sulfürte Naphtoläthyläther selbst: Mit etwas verändertem Mengenverhältniss der entstehenden Derivate geht ein Theil der eintretenden Nitrogruppen in die Ortho-, ein anderer in die Para-Stellung zu der vorhandenen Aethoxylgruppe. Wo Letzteres geschehen soll, wird die vorhandene Sulfogruppe verdrängt; die mässige Verschiebung in den Mengenverhältnissen der entstehenden Ortho- und Para-Abkömmlinge (dieselbe beträgt 15–20 pCt.) beweist uns, dass im vorliegenden Falle die Verdrängung der Sulfogruppe einen Energieaufwand erfordert, welcher nur wenig verschieden von dem zum Ersatz eines Wasserstoffatoms aufzuwendenden ist. Diese Thatsache ist interessant im Hinblick darauf, dass wir doch wohl überhaupt die gleichzeitige Entstehung von mehreren Isomeren bei Substitutionsvorgängen als einen dynamischen Vorgang werden auffassen müssen, der in einem irgendwie gearteten Ausgleich der bei den neben einander verlaufenden Reactionen auftretenden Wärmetönungen seine Erklärung findet.

Es würde zu weit führen, hier die zahllosen Versuche zu schildern, welche in steter Abänderung der Reactionsbedingungen schliesslich zu dem vorstehend resümirten Resultate führten; es wird genügen, an einem Beispiel die befolgte Arbeitsweise zu schildern.

In 60 ccm einer von niederen Stickstoffoxyden möglichst befreiten Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.45, welche sich in einem weit- und kurz-halsigen Kolben befinden, werden 5 g Harnstoff durch gelindes Erwärmen gelöst. Nun wird in Eis auf etwa 3° abgekühlt, dann trägt man portionenweise ein feinpulveriges Gemisch aus 30 g des scharf getrockneten Kaliumsalzes der Sulfosäure mit 2 g Natriumbicarbonat ein. Durch letzteren Zusatz wird bewirkt, dass das eingetragene Salz sich nicht zusammenballt, sondern durch die eintretende Kohlensäure-Entwicklung sofort in der Säure vertheilt wird, was für ein gutes Gelingen der Operation sehr wichtig ist. Die Nitrirung setzt sofort energisch ein. Durch gelegentliches Kühlen in Eiswasser sorgt man dafür, dass die Temperatur des Gemisches stets zwischen 10° und 15° verbleibt, erst ganz zum Schluss kann man sie etwas höher steigen lassen, um sicher zu sein, dass keine unveränderte Sulfosäure zurückbleibt.

Das Reactionsgemisch bildet einen blassgelben Brei, welcher durch Einwerfen von Eisstücken so verdünnt wird, dass das Ausgeschiedene sich bequem absaugen lässt. Die ersten Waschwässer werden mit dem Filtrat vereinigt. Dann wird noch mit heissem verdünntem Ammoniak ausgewaschen, wodurch nur eine ganz schwache und beim

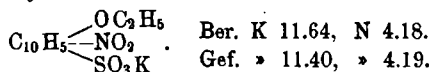
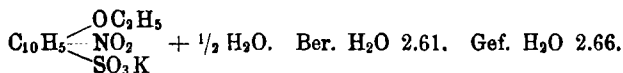
Nachwaschen mit heissem Wasser alsbald verschwindende Orangefärbung entstehen darf. Das völlig neutral gewaschene Product wiegt nach dem Trocknen 9 g und besteht aus fast ganz reinem Paranitro-Naphtoläthyläther.

Die sauren Filtrate betragen etwa 300 ccm und werden mit 60 g Chlorkalium versetzt, welches sich in der sauren Lösung sehr leicht auflöst und die vorhandene Orthonitro-Sulfosäure in ihr Kaliumsalz verwandelt. Auf dieses wirkt dann der Ueberschuss des Chlorkaliums aussalzend ein, sodass sich binnen 12—24 Stunden die Gesamtmenge des o-nitro- $\alpha$ -naphtoläthyläther-*p*-sulfosauren Kaliums in Krystallen abscheidet. Da das Salz in kaltem Wasser nicht sehr löslich ist, so kann man es recht gut auswaschen. Es werden etwa 14 g des trocknen Salzes erhalten.

Aus siedendem Wasser mehrfach umkrystallisirt, wird dieses neue Kaliumsalz im Zustande vollendeter Reinheit und in Form von sehr schön ausgebildeten, oft sehr grossen und dicken Tafeln und Prismen von blass honiggelber Farbe erhalten.

Das Salz enthält  $\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser.

0.6796 g Sbst. verloren bei 108—110° 0.0181 g. — 0.2861 g des entwässerten Salzes gaben 0.0725 g  $K_2SO_4$ . — 0.2300 g des entwässerten Salzes gaben 8.5 ccm N (21°, 759 mm).



Die sonstigen Salze dieser Säure bieten irgend welches Interesse nicht dar. So weit es festgestellt werden konnte, sind sie insgesamt in Wasser ziemlich leicht löslich und gut krystallisirbar.

Die Constitution der Säure ergiebt sich ohne Weiteres aus ihrem Verhalten bei der Hydrolyse. Erhitzt man das Kaliumsalz mit rauchender Salzsäure 2 Stunden lang auf 150—160°, so entweicht beim Oeffnen des Rohres Chloräthyl in Strömen. Der Rohrinhalt wurde mit Wasserdampf übergetrieben und lieferte dabei ein Destillat, welches, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, grünlich gelbe Nadeln vom Schmp. 128° bildete. Dieselben sind nichts anderes, als das bekannte 2-Nitro- $\alpha$ -naphtol.

0.1313 g Sbst.: 8.55 ccm N (17°, 760 mm).

$C_{10}H_5(NO_2)(OH)$ . Ber. N 7.41. Gef. N 7.50.

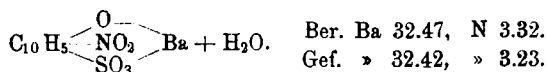
Die Hydrolyse lässt sich auch lediglich auf die Aethoxylgruppe beschränken, wenn man sie mit Hülfe von starker Kalilauge vornimmt. In solcher ist das oben beschriebene Kaliumsalz so gut wie unlöslich. Beim Kochen aber löst es sich allmählich auf, wobei

Alkohol entweicht. Aus der erhaltenen, tieforangerothen, vollkommen klaren Lösung (eine Trübung in der Wärme würde die Gegenwart von unverändertem naphtholäthyläthersulfosaurem Salz verrathen, welches auch in heisser starker Kalilauge unlöslich ist und von derselben auch nicht verseift wird) scheiden sich beim Erkalten je nach der Concentration orangegelbe, seidenglänzende Nadeln oder dicke Prismen und Tafeln vom Aussehen des Kaliumbichromats ab. Dieselben sind das Kaliumsalz der 2-Nitronaphtol-4-sulfosäure. Dasselbe lässt sich aus Wasser, in welchem es sehr löslich ist, unzersetzt umkrystallisiren. Seine Lösung reagirt vollkommen neutral. Es ist das normale (Di-) Kaliumsalz. Durch Zusatz von Essigsäure zu seiner tieforangegelben Lösung wird dieselbe viel heller und scheidet lange, citronengelbe Nadeln des sauren (Mono-) Kaliumsalzes aus.

Die Lösung des normalen Salzes setzt sich mit Lösungen der meisten Metallsalze um und liefert die entsprechenden Metallsalze der Nitronaphtolsulfosäure, welche sich durch Schwerlöslichkeit, grosse Krystallisationsfähigkeit und dadurch auszeichnen, dass viele von ihnen beim Aufkochen mit der Mutterlauge, aus der sie sich abgeschieden haben, einen Theil ihres Krystallwassers verlieren und dabei ihre zunächst orangegelbe Farbe in Scharlachroth verwandeln. Das Calciumsalz thut dies erst beim Erhitzen auf über 100° im Trockenschrank. Das scharlachrothe Bleisalz ist auch in siedendem Wasser ganz unlöslich, das Baryumsalz sehr schwer löslich. Von Letzterem sei die Analyse angeführt.

Das Salz enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches sich aber ohne völlige Zersetzung der Substanz nicht austreiben lässt.

0.1571 g Sbst.: 0.0857 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3246 g Sbst.: 9.2 ccm N (20°, 763 mm).



Ber. Ba 32.47, N 3.32.

Gef. » 32.42, » 3.23.

Beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck liefert das oben beschriebene Kaliumsalz ganz glatt das schon erwähnte 2-Nitro- $\alpha$ -naphtol vom Schmp. 128°.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Nitronaphtoläthyläthersulfosäure in ihren beiden Seitenketten hydrolysirt wird, ist offenbar der Grund dafür, dass die Wirkung der Salpetersäure ohne Harnstoffzusatz bei der Nitrirung nicht stehen bleibt, sondern bis zur Bildung des Ortho-nitronaphtols fortschreitet, welches schliesslich seinerseits, wie bekannt, mit grösster Leichtigkeit in Dinitronaphtol übergeführt wird.

Nicht nur hydrolytisch wirkenden, sondern auch anderen Reagentien gegenüber erweist sich die Nitronaphtoläthyläthersulfosäure als ein äusserst reactionsfähiger Körper. Mit starkem Ammoniak gekocht, liefert sie die entsprechende Nitronaphtylaminsulfosäure, mit Anilin

erwärmt Nitrophenylnaphtylaminsulfosäure. Beide sind sehr schön krystallisierende Substanzen von intensiv orangegelber Farbe.

Auch die Reduction der Nitronaphtoläthyläthersulfosäure gelingt leicht und führt zu einer wohlcharakterisirten Verbindung, welche offenbar ein Abkömmling des  $\beta$ -Naphtylamins ist.

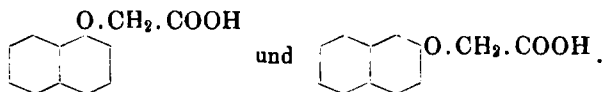
Ueber diese und andere Abkömmlinge des Naphtoläthyläthers eingehender zu berichten, muss einer späteren Gelegenheit vorbehalten bleiben.

Techn.-chem. Laborat. der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.  
August 1901.

#### 484. Fritz Spitzer: Ueber $\beta$ -Naphtoxyessigsäure und einige ihrer Derivate.

(Eingegangen am 15. August 1901.)

Lässt man Monochloressigsäure auf Alkoholate einwirken, so entsteht eine Reihe substituierter Essigsäuren, deren Bildung und Verhalten zuerst von W. Heintz<sup>1)</sup> studirt worden ist. Der erste Versuch, auch die Naphtole in den Kreis dieser Untersuchungen hineinzuziehen, wurde von Spica gemacht. Das Resultat seiner Beobachtungen hat er in der *Gazzetta chimica italiana* 10, 340 veröffentlicht. Danach gelang es ihm, indem er äquimolekulare Mengen von Naphtol und Chloressigsäure im Oelbade zum Schmelzen brachte und dann auf 1 Gwthl. der Mischung 2 Gwthle. einer 35-procentigen Kalilauge zufügte, eine  $\alpha$ - resp.  $\beta$ -Naphtoxyessigsäure herzustellen, zwei Körper, in denen das Naphtyl mit dem Rest der Essigsäure in der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung ätherartig mit einander verbunden ist:



Die Letztere von beiden wurde zum Gegenstande eingehenderer Untersuchungen gemacht.

Das von Spica eingeschlagene Verfahren weist hinsichtlich der Ausbeute wie der Reinheit des Reactionsproductes grosse Mängel auf. Andererseits sind seine Angaben über den näheren Verlauf der Reaction, insbesondere über ihre Geschwindigkeit und die davon abhängige Ausbeute so knapp, dass ein näheres Studium dieser Verhältnisse nicht überflüssig erschien.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 109, 489.