

Ber. für $C_9H_6NOCl$		Gefunden		
C	60.17	59.7	59.8	— pCt.
H	3.34	3.9	3.9	— »
N	7.8	—	—	7.8 »
Cl	19.78	—	—	— »

Wir beabsichtigen diese Arbeit fortzusetzen und werden in einem der nächsten Hefte auch auf das Verhalten der Pyridinabkömmlinge gegen unterchlorige Säure zu sprechen kommen, Studien, welche wir schon vor einiger Zeit aufgenommen haben.

## 11. Otto N. Witt: Zur Kenntniss der isomeren $\alpha$ -Naphthylaminsulfosäuren.

[Erste Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Ueber die verschiedenen vom  $\alpha$ -Naphthylamin sich ableitenden isomeren Sulfosäuren liegen nur ungenügende Angaben vor, welche bei der grossen technischen Bedeutung dieser Substanzen einer Klärung und Sichtung dringend bedürfen. Ich habe die zu diesem Zwecke nothwendigen Versuche angestellt und werde im Nachfolgenden über dieselben, soweit sie zum Abschlusse gediehen sind, berichten.

Am längsten bekannt und am genauesten studirt ist die 1850 von Piria<sup>1)</sup> entdeckte Naphthionsäure. Dieselbe wurde, neben der sogenannten Thionaphthamsäure durch die Einwirkung von Ammoniumsulfid auf Nitronaphthalin in wässrigalkoholischer Lösung erhalten.

1874 kündigten E. Schmid und B. Schaal<sup>2)</sup> in einer vorläufigen Notiz eine vergleichende Untersuchung der  $\alpha$ -Naphthylaminsulfosäuren an und erklärten, ohne analytische Belege, durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure in der Wärme auf  $\alpha$ -Naphthylamin, zwei isomere Säuren erhalten zu haben, deren eine mit der Piria'schen identisch sei. Durch Reduction von Nitronaphthalinsulfosäure hatten sie ein drittes Isomeres erhalten, welches später auch von Cleve<sup>3)</sup> untersucht wurde.

1) R. Piria, Ann. Chem. Pharm. 78, 31.

2) E. Schmidt und B. Schaal, diese Berichte VII, 1367.

3) P. F. Cleve, Bull. 24, 511. — Verh. der schw. Ac. d. Wiss. 1875, 13 ff.

Endlich erhielten Nevile und Winther<sup>1)</sup> durch Erhitzen gleicher Moleküle Naphtylamin und Schwefelsäure auf 180—200° eine Amidonaphtalinsulfonsäure, über welche nähere Angaben fehlen.

Beilstein<sup>2)</sup> unterscheidet drei isomere Säuren und zwar die von Nevile und Winther, die von Schmidt und Schaal und Cleve aus Nitronaphtalinsulfosäure gewonnene und endlich die Piria'sche Naphtionsäure.

Endlich wäre noch zu erwähnen, dass eine in der Technik verbreitete Vorschrift empfiehlt, durch Erhitzen von 1 Theile Naphtylamin mit 5 Theilen englischer Schwefelsäure bis zur Löslichkeit des Gemisches in Alkali und Eingiessen in Wasser, eine Naphtylaminsulfosäure darzustellen, über deren Natur nähere Aufschlüsse ebenfalls fehlen. Ich habe daher auch diese Säure in den Kreis meiner Betrachtungen gezogen.

### 1. Piria's Naphtionsäure.

Die genau nach Piria's etwas umständlichem Verfahren gewonnene Substanz zeigte alle Eigenschaften, welche derselben von ihrem Entdecker zugeschrieben werden. Die freie Säure krystallisirt aus siedendem Wasser in seidenglänzenden Nadeln. Die Löslichkeit derselben giebt Piria ohne Temperaturangabe als ungefähr 1:2000 an. Ich fand, nach 4tägigem Stehen der Lösungen bei einer Temperatur von 15° in zwei Bestimmungen:

1:4030 und 1:4504.

Da indessen die freie Säure sowohl wie alle ihre Salze sehr starke Uebersättigungserscheinungen zeigen, so besitzen Löslichkeitsbestimmungen für diese Substanz nur einen untergeordneten Werth.

Das Natriumsalz wurde in wohlausgebildeten grossen Tafeln erhalten, welche sowohl im Krystallwassergehalt, wie in den Reactionen ihrer Lösung scharf mit den Angaben Piria's übereinstimmten. Auch das Kupfersalz, dessen Existenz Piria bezweifelt, konnte durch Auflösen von Kupfervitriol in der warmen concentrirten Lösung des Natriumsalzes erhalten werden. Dasselbe bildet ein weisses, krystallinisches, dem Silbersalze ähnliches Pulver, welches sich mit blauer Farbe in Ammoniak auflöst.

### 2. Säure von Nevile und Winther.

Dieselbe wurde in grösseren Mengen nach den Angaben der Entdecker bereitet und als einheitlich befunden. Die freie Säure kry-

<sup>1)</sup> R. W. C. Nevile und A. Winther, diese Berichte XIII, 1948.

<sup>2)</sup> Beilstein, Handbuch 1224.

stallirt aus Wasser in genau derselben Weise wie diejenige Piria's und enthält, wie diese,  $\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser.

Berechnet		Gefunden
für $C_{10}H_9NSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$		
$H_2O$	3.88	4.29 pCt.

Die Löslichkeitsbestimmungen nach 4 tägigem Stehen bei  $14^{\circ}$  ausgeführt, ergaben:

1 : 4166 und 1 : 4540.

Das Natriumsalz wurde in Form prächtig ausgebildeter, grosser Tafeln erhalten, welche farblos oder nur blass-rosenroth waren und einen Krystallwassergehalt von 4 Molekülen ergaben:

Berechnet		Gefunden
für $C_{10}H_8NSN_3Na + 4H_2O$		
$H_2O$	22.4	22.5 pCt.

Die Lösung des Natriumsalzes ist farblos und in concentrirtem Zustande ohne Fluorescenz. Beim Verdünnen erscheint starke, veilchenblaue Fluorescenz. Auch die Lösung der freien Säure fluorescirt sehr stark.

Das Magnesiumsalz bildet schöne, wohl ausgebildete Krystalle.

Das Calciumsalz wurde in blass rosenrothen Tafeln mit 8 Mol. Krystallwasser erhalten.

Berechnet		Gefunden
für $(C_{10}H_8NSO_3)_2Ca + 8H_2O$		
$H_2O$	22.9	22.4 pCt.

Eine Lösung des Natriumsalzes gab die folgenden Reactionen:

$AgNO_3$ , krystallinische Fällung des Silbersalzes.

$AuCl_3$ , purpurrothe Lösung und Abscheidung metallischen Goldes.

$AgCl_2$ , weisse, in der Wärme lösliche Fällung.

$PtCl_4$ , hellgelbe Fällung.

$CuSO_4$ , weisse, krystallinische Fällung des Kupfersalzes.

$Fe_2Cl_6$ , lehmfarbige Fällung, beim Kochen dunkle Lösung.

Diese Reactionen sind genau die der Piria'schen Naphtionsäure. Beide Körper sind, wie auch die physikalische Untersuchung (s. w. u.) lehrte, zweifellos identisch.

### 3. Säure aus Naphtylamin und überschüssiger Schwefelsäure.

Dieselbe wurde nach der bereits gegebenen Vorschrift bereitet. Die durch Wasser gefällte Säure wurde gewaschen und mit verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht. Aus dieser Lösung krystallisirte ein Natriumsalz, welches dem Natriumsalz der Naphtionsäure nicht

im geringsten ähnlich sah. Dasselbe bildet hellglänzende Blättchen mit einem Krystallwassergehalt von  $4\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet		Gefunden	
für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NSO}_3\text{Na} + 4\text{H}_2\text{O}$		I.	II.
$\text{H}_2\text{O}$	22.4	23.7	22.07 pCt.

Auch das Calciumsalz dieser Säure wurde nicht in Tafeln, sondern in hellglänzenden Blättchen erhalten. Ich habe daher zuerst geglaubt, eine neue Säure in Händen zu haben, bis sich herausstellte, dass durch oft wiederholtes Umkrystallisiren auch diese blättchenförmigen Salze in die bekannten Tafeln der Naphtionsäuresalze übergingen, welche dann auch alle Reactionen der Naphtionsäure zeigten. Auch die freie Säure glich in allen Stücken der Naphtionsäure. Eine Löslichkeitsbestimmung ergab nach bloß 48stündigem Stehen der Lösung bei  $16^\circ$  als Löslichkeit der Säure:

1 : 3730.

Schon Piria hat einmal beobachtet<sup>1)</sup>, dass das Natriumsalz seiner Säure in Blättchen, anstatt wie gewöhnlich, in Tafeln krystallisirte. Diese Blättchen verwandelten sich ebenfalls später in Tafeln.

Die, nach drei verschiedenen Methoden dargestellten, Sulfosäuren hatten sich somit als identisch erwiesen. Bei dem eminenten Krystallisationsvermögen der Natriumsalze lag es indessen nahe, auch noch auf anderem Wege die Identität derselben zu bestätigen. Zu diesem Zwecke wurden dieselben der krystallographischen und mikrokrystallographischen Untersuchung unterworfen. Den HHrn. Professoren Groth in München und Lehmann in Aachen, welche die grosse Freundlichkeit gehabt haben, diese Untersuchungen vorzunehmen, sage ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank. Das Ergebniss ihrer Beobachtungen war folgendes:

Hr. Prof. Groth:

Die gesandten Krystalle sind von den HHrn. Dr. Grünling und Vollhard gemessen und sämmtlich sowohl unter sich als mit den Piria'schen identisch befunden worden.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Combination:

A = (100)  $\propto$  P  $\propto$

i = (011) P  $\propto$

m = (111) P

	I.	II.	III.	IV.	V.
i : i	= $68^\circ 5'$	$68^\circ 15'$	$68^\circ 19'$	$68^\circ 11'$	$68^\circ 9'$
m : m	= $78^\circ 54'$	$79^\circ 3'$	$79^\circ 6'$	$79^\circ 3'$	$79^\circ 5'$
m : A	= $83^\circ 26'$	$83^\circ 22'$	$83^\circ 17'$	$83^\circ 14'$	$83^\circ 30'$

<sup>1)</sup> Piria, Ann. Chem. Pharm. 78, 43.

Spaltbarkeit vollkommen nach A:

No. I. Piria's Messung, umgerechnet.

No. II. Naphtionsaures Natrium nach Piria bereitet.

No. III und IV. Nach Nevile und Winther bereitet.

No. V. Aus Naphtylamin mit 5 Theile Schwefelsäure bereitet.

Hr. Prof. Lehmann berichtet über drei nach den drei verschiedenen Methoden dargestellte Präparate:

Alle drei krystallisiren ganz unter den gleichen Erscheinungen und soweit dies die mikroskopische Beobachtung lehren kann, auch in den gleichen Formen. Die wässerige Lösung gestattet gleichmässig bei allen, namentlich bei raschem Abkühlen einen ziemlich hohen Grad von Uebersättigung und es krystallisirt dann zunächst nicht die gegebene, sondern eine andere Form aus, in grossen Blättern erscheinend, welche aber geringe Stabilität besitzt und sich schon nach wenigen Augenblicken spontan in die gewöhnliche Form umsetzt. Letztere erscheint da und dort plötzlich an einzelnen Punkten in der Masse und zehrt, einen Hof um sich bildend, die labile Substanz mit der Zeit vollständig auf. Da auch diese Erscheinung sich bei allen drei Substanzen in ganz gleicher Weise zeigt, so kann deren Identität wohl nicht zweifelhaft sein.

Die mikrokrystallographische Untersuchung lehrt also das Vorkommen der labilen Blättchenform des Natriumsalzes auch bei den nach Piria und Nevile und Winther hergestellten Präparaten kennen. Es ist anzunehmen, dass diese Form um so labiler ist, je reiner das Salz ist; und dass die verhältnissmässig grosse Stabilität derselben in dem nach der dritten Vorschrift bereiteteten Salze auf das Vorhandensein einer geringen Verunreinigung zurückzuführen ist, welche durch das häufige Umkrystallisiren schliesslich entfernt wurde.

Ich möchte vorschlagen, für die durch obige Untersuchung charakterisirte Substanz den ihr von ihrem ersten Entdecken Piria beigelegten Namen »Naphtionsäure« ausschliesslich beizubehalten. In einer folgenden Mittheilung werde ich zeigen, dass aus dem  $\alpha$ -Naphtylamin durch passend geleitete directe Sulfirung noch eine andere Säure erhalten werden kann, welche von der Naphtionsäure verschieden ist.

Organisches Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu  
Berlin, 14. Januar 1886.