

126. Otto N. Witt: Zur Kenntniss der isomeren α -Naphtylaminsulfosäuren.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. März.)

In meiner ersten Mittheilung¹⁾ über dieses Thema habe ich gezeigt, dass α -Naphtylamin, unter verschiedenen Bedingungen der Einwirkung wasserhaltiger Schwefelsäure unterworfen²⁾, immer nur eine Sulfosäure und zwar die von Piria zuerst entdeckte Naphtionsäure liefert. Ganz anders aber verhält sich diese Base, wenn bei ihrer Sulfrung die Gegenwart des Wassers völlig ausgeschlossen wird, oder wenn man, mit anderen Worten, mit rauchender Schwefelsäure arbeitet.

Die Einwirkung der rauchenden Säure auf freies α -Naphtylamin ist ziemlich heftig und das Reactionsproduct enthält viel schwarze Verunreinigungen. Ganz glatt aber verläuft der Process bei der Behandlung salzsauren Naphtylamins mit rauchender Schwefelsäure. Das nachfolgende Verfahren entstammt, ebenso wie die früheren, der Technik.

Scharf getrocknetes, salzsaures α -Naphtylamin wird fein gepulvert und portionenweise in rauchende Schwefelsäure von 20—25 pCt. Anhydridgehalt eingetragen, welche mit Schnee oder Eis gut gekühlt wird. Das Salz wird jedesmal sofort unter Zischen und Salzsäureentwicklung gelöst. Man unterbricht die Reaction noch ehe die ganze, auf den Anhydridgehalt der Säure berechnete Menge des Salzes eingetragen ist und giesst die Reactionsmasse auf gehacktes Eis. Die entstandene Säure scheidet sich als schleimiges Gerinnsel aus. Sie wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, in das Calcium- und dieses in das Natriumsalz übergeführt. Zur weiteren Reinigung wird die Lösung des Natriumsalzes zur Syrupdicke verdampft. Das beim Erkalten ausgeschiedene Salz wird abgepresst, in Alkohol gelöst, die Lösung von einigen dunklen Flocken filtrirt und der Alkohol abdestillirt. Die so erhaltenen hellen Krusten des Natriumsalzes werden aus sehr wenig Wasser mehrmals umkrystallisirt und dadurch in Form schneeweisser, hellglänzender, weicher Blätter erhalten. Dieselben müssen, nach Entfernung der Mutterlaugen rasch, am besten im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden, weil ihr Bestreben, sich am Licht und in der Luft zu färben, viel grösser ist, als das der isomeren Naphtionsäure.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 55.

²⁾ Die Versuchsbedingungen können in noch weiteren Grenzen geändert werden als ich sie angab. Ein aus 1 Theile α -Naphtylamin und 3 Theilen Schwefelsäure bei 130° erhaltenes Product bestand z. B. im wesentlichen ebenfalls nur aus Naphtionsäure.

Aus der Lösung des so erhaltenen Natriumsalzes fallen Säuren die freie Säure in schneeweissen, käsigen, dem frisch gefällten Chlorsilber ähnlichen Flocken, welche sich auch bei längerem Kochen nicht verändern. Unter dem Mikroskop erscheinen diese Flocken als kugelige Conglomerate ausserordentlich feiner Nadelchen.

Die neue Säure löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser. Beim Erkalten fällt sie in den beschriebenen käsigen Flocken aus.

Im Exsiccator bis zur Constanz des Gewichtes getrocknet, erwies diese Säure sich, im Gegensatz zur Naphtionsäure, als wasserfrei. Mit der wässrigen Lösung wurden zwei Löslichkeitsbestimmungen bei 15° C. ausgeführt. Dieselben ergaben

1 : 934 und 1 : 945.

Diese Säure besitzt also etwa die vierfache Löslichkeit der Naphtionsäure. Die wässrigen Lösungen dieser Säure sind fluorescent, wenn auch in geringerem Grade als die der Naphtionsäure.

Aus der freien Säure wurden das Baryum- und Calciumsalz durch Kochen mit den entsprechenden Carbonaten bereitet. Dieselben sind, ebenso wie das Natriumsalz, ungemein leicht löslich und krystallisiren wie dieses in schneeweissen, perlmutterglänzenden, weichen Blättern.

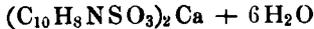
Ich habe mich vergeblich bemüht, durch exacte Krystallwasserbestimmungen in diesen drei Salzen genaue analytische Belege für die Verschiedenheit dieser Säure von der Naphtionsäure beizubringen. Alle drei beginnen schon während des Trocknens unter Mattwerden zu verwittern; im Exsiccator schreitet dieser Process bis zum Verlust des gesammten Krystallwassers fort.

Eine Probe des lufttrocknen Natriumsalzes, welche schon deutliche Spuren von Verwitterung zeigte, verlor im Exiccator während 18 Tagen täglich an Gewicht, im Ganzen 21.07 pCt. Beim hierauf folgenden Erhitzen auf 110° wurden weitere 3.1 pCt. verloren, was einem Gesamtverlust von 24.17 pCt. entspricht und auf einen ursprünglichen Krystallwassergehalt von 5 Molekülen hindeutet, welcher 26.9 pCt. Wasser verlangt.

Das entwässerte Salz wurde der Analyse unterworfen und ergab bei derselben die erwarteten Zahlen.

Ber. für $C_{10}H_8NSO_3Na$	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	
C 48.98	48.02	—	—	—	pCt.
H 3.27	4.00	—	—	—	»
N 5.71	—	5.43	—	—	»
S 13.06	—	—	13.04	—	»
O 19.59	—	—	—	—	»
Na 9.39	—	—	—	9.10	»

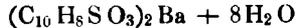
Das Calciumsalz verlor im Exsiccator sein gesamtes Wasser, und zwar eine der Formel



ungefähr entsprechende Menge.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	18.24	18.87 pCt.

Das Baryumsalz verlor ebenfalls schon im Exsiccator sein gesamtes Wasser. Es wurden 20.9 pCt. gefunden, während sich für die Formel



20.0 pCt. berechnen.

Die Salze der Naphtionsäure zeigen, wie schon Piria gefunden hat, durchaus keine Neigung zum Verwittern, sondern verlieren fast alle ihr Krystallwasser erst bei Temperaturen über 100°. Der schon in diesem verschiedenen Verhalten der beiden Isomeren liegende Beweis ihrer Verschiedenheit wird durch das chemische Verhalten derselben vollinhaltlich bestätigt. Die Einwirkung der schon für die Naphtionsäure¹⁾ benutzten Reagentien ist eine ganz andere, und beweist, dass die neue Säure oxydiren den Einflüssen weit zugänglicher ist, als die Naphtionsäure.

In einer Lösung des Natriumsalzes bewirken:

AgNO_3 bei gelindem Erwärmen Rothfärbung und Abscheidung metallischen Silbers.

AuCl_3 augenblickliche Rothfärbung und Goldausscheidung.

HgCl_2 keinerlei Veränderung.

PtCl_4 hellgelbe Fällung, beim Erhitzen dunkle Lösung.

CuSO_4 Reduction unter intensiver Rothfärbung.

Fe_2Cl_6 sofortige Reduction unter intensiver Rothfärbung.

Durch salpetrige Säure wird die neue Säure leicht und glatt diazotirt. Die entstehende Diazoverbindung ist der Diazonaphtionsäure sehr ähnlich, von citronengelber Farbe. Sie ist schwerer löslich als die Amidosäure, denn eine klare, kalte, gesättigte Lösung der letzteren wird bei der Diazotirung alsbald gelblich getrübt. Beim Kochen mit Salpetersäure wird diese Diazoverbindung, ebenso wie die der Naphtionsäure, unter Abspaltung der Sulfogruppe glatt in Binitronaphtol übergeführt.

Auch in ihren gefärbten Abkömmlingen unterscheidet die neue Säure sich von der Naphtionsäure. Der aus der letzteren in Verbindung mit β -Naphtol sich ableitende rothe Azofarbstoff (das käufliche Echthroth, Rocellin) ist weit leichter löslich und von gelberer Nuance, als das entsprechende Derivat der eben beschriebenen Säure.

¹⁾ Loc. cit. S. 57, wo in Folge eines Druckfehlers statt HgCl_2 , AgCl_2 steht, was ich hiermit berichtigen möchte.

Es sei mir zum Schlusse gestattet, in Kürze zusammenzustellen, was bis heute über die Sulfosäuren des α -Naphtylamins bekannt geworden ist.

Es ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, dass durch directe Sulfrung bis jetzt mehr als zwei verschiedene isomere Sulfosäuren aus dem α -Naphtylamin hergestellt worden sind. Es sind dies

1. Die Piria'sche Naphtionsäure und

2. Die heute von mir charakterisirte Säure, für welche ich die ausschliessliche Benutzung des von Beilstein¹⁾ in seinem »Handbuch« angewendeten Namens »Naphtalidinsulfosäure« vorschlage.

Von den vorhandenen Literaturangaben beziehen sich demgemäss alle auf die Naphtionsäure, mit Ausnahme der Arbeit von Schmidt und Schaal²⁾, welche schwach rauchende Schwefelsäure verwendeten und dabei ein Gemisch beider Säuren erhielten.

Ausser diesen beiden direct erhaltenen Säuren existirt noch eine dritte, welche von Cleve durch Reduction derjenigen Nitronaphtalinsulfosäure erhalten wurde, deren Chlorid bei 113° schmilzt. Cleve hat diese Amidosäure, ebenso wie die zugehörige Nitrosäure auf das Sorgfältigste studirt und beschrieben³⁾, und auch ich habe diese Säure dargestellt und mit der Naphtalidinsulfosäure verglichen. Obgleich nun die Aehnlichkeit beider sehr gross ist, wage ich dennoch nicht, dieselben als identisch anzusprechen. In ihren Eigenschaften, ihrer Neigung, sich zu rothen und violetten Farbstoffen zu oxydiren, sind beide Körper sich sehr ähnlich. Die Salze der Cleve'schen Säure krystallisiren ebenso wie die der Naphtalidinsulfosäure in sehr leicht löslichen, perglänzenden Blättchen, welche ebenfalls das Bestreben haben, zu verwittern und schon unter 100° ihr gesamtes Krystallwasser zu verlieren. Dagegen ist es Cleve gelungen, ein Silbersalz seiner Säure darzustellen; er hat ferner für sämtliche Salze Krystallwassermengen gefunden, die von den für die naphtalidinsulfosauren Salze beobachteten sehr stark abweichen. Ich möchte daher einstweilen die Cleve'sche Säure unter der Bezeichnung »Amidonaphtalinsulfonsäure« als drittes Isomeres betrachten.

Was nun die Constitution dieser Säuren anbelangt, so hat Cleve versucht, dieselbe für die Naphtionsäure sowohl⁴⁾, wie für die Amidonaphtalinsulfosäure⁵⁾ festzustellen, indem er diese Säuren durch die

¹⁾ Beilstein, Handbuch 1224.

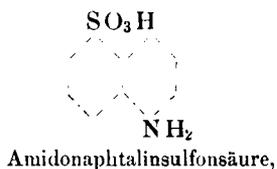
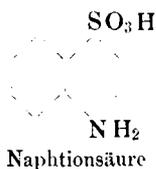
²⁾ Diese Berichte VII, 1367.

³⁾ P. T. Cleve, Verhandl. der schwed. Academie der Wissensch. 1875, S. 24 ff.

⁴⁾ Cleve, Om Naftionsyrans Constitution: Verhandl. der schwed. Academie der Wissensch. 1876, S. 39.

⁵⁾ Cleve, Verhandl. der schwed. Academie der Wissensch. 1875, S. 28.

Diazoverbindungen hindurch in die entsprechenden α -Naphtholsulfosäuren überführte und diese mit Kalihydrat schmolz. Dabei erhielt er Dioxynaphthaline, welche mit keinem der bisher bekannten identisch sind und daher keinen Schluss auf ihre Constitution zulassen. Mittelst der Phosphorpentachloridreaction erhielt er aus der Naphthionsäure das β -Dichlornaphthalin vom Schmelzpunkt 67.5° , welchem die Stellung $\alpha_1 \alpha_2$ zugeschrieben wird. Es scheint also diese Stellung auch der Naphthionsäure zuzukommen. Mit der Amidonaphthalinsulfosäure hat er diese Reaction nicht durchgeführt, bedenkt man aber, dass dieselbe durch Reduction aus einer Nitrosäure erhalten wird, welche sowohl durch Sulfirung von Nitronaphthalin als auch durch Nitrirung von α -Naphthalinsulfosäure entsteht, so gelangt man zu dem Schlusse, dass beide Seitenketten in der α -Stellung sich befinden. Da nun die $\alpha_1 \alpha_2$ -Stellung sehr wahrscheinlich der Naphthionsäure zukommt, so müssen die beiden Seitenketten auf die zwei Kerne vertheilt sein, und es erscheint wahrscheinlich, dass diese Vertheilung dieselbe ist, wie die für das gewöhnliche Dinitronaphthalin vom Schmelzpunkt 216° . Für dieses wird nun allgemein die $\alpha_1 \alpha_2$ -Stellung angenommen¹⁾. Es ergibt sich daher als wahrscheinlichste Constitution der genannten Säuren:



während die Constitution der Naphthalidinsulfosäure vorläufig unentschieden bleiben muss. Ich bin mit Versuchen zur Entscheidung dieser Frage beschäftigt und werde nach Erlangung positiver Resultate über dieselben berichten.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.
10. März 1886.

¹⁾ Die Resultate der Clove'schen Kalischmelzen stehen mit obiger Ableitung nicht im Einklang. Es hätte aus der Naphthionsäure Hydronaphthochinon vom Schmelzpunkt 176° , aus der Amidonaphthalinsulfosäure das Dioxynaphthalin von Ebert und Merz vom Schmelzpunkt 186° entstehen müssen. Bei der bekannten Unsicherheit der durch diese Methode erzielten Resultate ist auf diese Differenz geringes Gewicht zu legen.