

108. **Hugo Erdmann: Ueber  $\beta$ -Naphthylamin- $\delta$ -sulfosäure und  $\beta$ -Naphthylaminsulfosäure F.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 17. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bayer und Duisberg<sup>1)</sup> haben zuerst eine » $\beta$ -Naphthylamin- $\delta$ -sulfosäure« beschrieben, welche sie einerseits durch Einwirkung von Schwefelsäure auf  $\beta$ -Naphthylamin unter besonderen, näher beschriebenen Umständen erhielten, andererseits<sup>2)</sup> aus Naphtalin- $\alpha$ -disulfosäure<sup>3)</sup> durch Substitution von Amid für die eine der beiden Sulfogruppen. Die auf letztere Art erhaltene Säure wurde von L. Cassella & Co.<sup>4)</sup> als »Naphthylaminsulfosäure F« bezeichnet.

Da die chemische Welt durch die weiteren Publicationen von A. Weinberg<sup>5)</sup> und von G. Schultz<sup>6)</sup> immer aufs Neue für diese Säure interessirt worden ist, trotzdem aber die Ansichten darüber, ob die  $\delta$ -Säure mit der F-Säure in der That identisch sei oder nicht, immer noch auseinander gehen, ist es vielleicht angebracht, dass ich schon jetzt kurz über die Resultate berichte<sup>7)</sup>, welche ich bei der Ueberführung der in Rede stehenden Amidosäuren in Dichlornaphtalin nach meinem neuen directen Verfahren<sup>8)</sup> erzielte.

Als Material liegt mir vor: 1) rohe technisché  $\delta$ -Säure en pâte, in der Fabrik von Bayer und Co. in Elberfeld zur Fabrikation von Deltapurpurin 5 B dargestellt; 2) chemisch reine  $\delta$ -Säure bzw. deren Natriumsalz, nach einem neuen, noch nicht veröffentlichten Verfahren von Dr. G. Schultz aus 1) gewonnen; 3) technisches Natriumsalz der F-Säure von L. Cassella und Co., Mainkur, nach freundlicher Privatmittheilung von Hrn. Dr. A. Weinberg ein bereits sehr reines Product. Die Präparate sub 1) und 2) verdanke ich der Güte des Hrn. Dr. G. Schultz in Berlin; für die Ueberlassung der F-Säure bin ich Hrn. Dr. Leo Gans in Mainkur zum besten Danke verpflichtet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1426.

<sup>2)</sup> a. a. O. 1432.

<sup>3)</sup> Merz und Ebert, diese Berichte IX, 592.

<sup>4)</sup> Patentanmeldung No. C 2091 und C 2206 vom 20. Sept. 1886.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XX, 2906 und 3353.

<sup>6)</sup> Diese Berichte XX, 3159.

<sup>7)</sup> Die ausführliche Beschreibung meiner Untersuchungen über die isomeren Naphthylaminsulfosäuren werde ich seinerzeit an anderer Stelle folgen lassen.

<sup>8)</sup> Diese Berichte XX, 3185.

Die Präparate 2) und 3) wurden zuerst diazotirt. Die entstandenen Diazoverbindungen zeigen in ihrem ganzen Verhalten völlige Uebereinstimmung; und zwar ist das Verhalten dieser merkwürdigen Verbindung höchst charakteristisch. Sie scheidet sich aus der etwas überschüssige Mineralsäure enthaltenden Lösung erst allmählich in Form eines grobkrySTALLINISCHEN, glitzernden, orangerothern Pulvers aus. Betrachtet man dieses unter dem Mikroskop, so zeigt sich, dass die aus salzsaurer Lösung krystallisirte Verbindung ziemlich grosse, im durchfallenden Lichte farblose Prismen bildet, ganz wie Bayer und Duisberg<sup>1)</sup> die  $\delta$ -Diazonaphtalinsulfosäure beschreiben; im auffallenden Lichte erscheinen die Krystalle orangeroth; die Maxima der Auslöschung des Lichtes liegen parallel den Seitenflächen. Ab und zu sind diesen Prismen viereckige Plättchen beigemischt, die einen Winkel von  $100^\circ$  besitzen und stets einen Spalt in der Mitte des Krystalls zeigen. Hier liegt ein Auslöschungsmaximum in der Richtung dieses Spalts und halbirt den Winkel von  $100^\circ$ . Die Plättchen bestehen aber keineswegs aus einem fremden beigemischten Körper; denn aus schwefelsaurer Lösung, aus der die Verbindung sich etwas schneller abschied, erschien sie fast durchweg in den Plättchen. Krystallisirt man letzteres Präparat aus warmem Wasser, in dem es ziemlich leicht löslich ist, um, so erhält man mitunter Prismen, meist aber, namentlich bei schneller Abkühlung, nadelartige Gebilde, die an den Enden zugespitzt und gelinde gekrümmt zu sein pflegen, was ihnen ein viertelmondförmiges oder kommaartiges Aussehen verleiht; dann auch dreieckige Täfelchen mit einem Winkel  $112$ — $113^\circ$ . Letztere sind auch den viereckigen Plättchen mitunter beigemischt.

Die Einwirkung von Phosphorchlorid liefert nicht so viel Dichlornaphtalin, wie aus den Diazoverbindungen der Brönner'schen Säure, der Naphtionsäure, der Naphtalidinsulfosäure erhalten wurde, weil die zweite Phase der Reaction<sup>2)</sup> zu träge verläuft. Durch Arbeiten im zugeschmolzenen Rohr bei  $150$ — $160^\circ$  lässt sich die Ausbeute an gechlortem Naphtalin bedeutend verbessern; aber dann ist das Dichlornaphtalin mit etwas höher gechlortem Product verunreinigt, von dem es nicht ohne erheblichen Verlust zu befreien ist.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt das so aus  $\delta$ -Säure bzw. F-Säure erhaltene Dichlornaphtalin constant bei  $114^\circ$  und bildet weisse, silberglänzende, dem Naphtalin sehr ähnliche Blätter, bei nochmaligem Umkrystallisiren sehr grosse, das ganze Krystallisationsgefäss durchsetzende, wasserhelle und klar durchsichtige

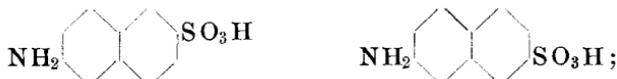
1) A. a. O. 1430.

2) Vergl. diese Berichte XX, 3186.

rhombenförmige Tafeln. Dasselbe ist identisch mit dem  $\delta$ -Dichlor-naphtalin, welches Cleve<sup>1)</sup> aus Naphtalin- $\alpha$ -disulfosäure erhielt. Der Schmelzpunkt des aus Eisessig in hübschen, feinen, gelben Nadeln krystallisirenden Dinitroproducts wurde an demselben Thermometer zu 240—242° ( $\delta$ -Säure) bzw. 239—241° (F-Säure) gefunden.

Die rohe, technische  $\delta$ -Säure [Präparat 1); siehe oben], welche viel Brönner'sche  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure enthält, wurde in salzsaurer Lösung diazotirt und die Abscheidung, welche hauptsächlich aus den sehr langen, ganz dünnen, haarförmigen und oft verfilzten Nadelchen von Brönner's Diazonaphtalinsulfosäure bestand, sofort durch Coliren entfernt. Aus dem Filtrat schied sich dann beim Stehen ein Krystallpulver ab, welches, wenn auch weniger schön als die ganz reine Säure, die oben beschriebenen Formen der  $\delta$ -Diazonaphtalinsulfosäure zeigte und direct Dichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 114°, neben etwas des Isomeren vom Schmelzpunkt 135°, lieferte.

Was endlich die Constitution der in Rede stehenden Verbindungen anlangt, so ist es ja, namentlich nach den Untersuchungen von Weinberg, wahrscheinlich, dass der Brönner'schen und der  $\delta$ -Säure die Constitutionsformeln zukommen:



auch der hohe Schmelzpunkt der entsprechenden Dichloride (135 und 114°) stände mit einer derartig regelmässigen Lagerung der substituierenden Gruppen im Einklang. Für die Behauptung indess, dass der Brönner'schen Säure die erstere, der  $\delta$ -Säure die letztere Formel zukommen müsse, fehlt bis jetzt jeder Beweis. Diese Frage ist nur durch synthetischen Aufbau dieser oder ähnlicher Verbindungen zu lösen.

<sup>1)</sup> Oefversigt Kongl. Acad. Förhandl. 1876, Heft 7, 35; — Bull. soc. chim. 26, 244.