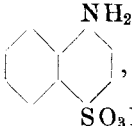


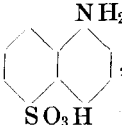
439. R. Hirsch: Ueber eine neue  $\alpha$ -Naphthylamin-  
monosulfosäure.

(Eingegangen am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor etwa 2 Jahren begann O. N. Witt<sup>1)</sup> die Sichtung des Materials, welches über die verschiedenen vom  $\alpha$ -Naphthylamin sich ableitenden Monosulfosäuren vorliegt, und veröffentlichte Versuche, welche die Individualität der beiden folgenden Säuren feststellen:

1. Naphtionsäure , erhalten von Piria durch Reduction

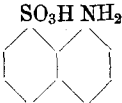
von Nitronaphtalin mit Ammoniumsulfid, von Schmidt und Schaal durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf  $\alpha$ -Naphthylamin, von Nevile und Winther durch den sogenannten Backprocess, von Witt durch Erhitzen von Naphthylamin mit 5 Theilen Schwefelsäure bis zur Löslichkeit des Gemisches in Alkalien.

2. Naphtalidinsulfosäure , erhalten von Laurent und

von Cleve durch Reduction von jener Nitronaphtalinsulfosäure, welche bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitronaphtalin als Hauptproduct erhalten wird; von Witt durch Einwirkung kalter rauchender Schwefelsäure auf salzsaures  $\alpha$ -Naphthylamin.

Dass die auf diese Weise erhaltenen Säuren identisch seien, wurde von Witt vermuthet und von Erdmann<sup>2)</sup> und Mauzelius<sup>3)</sup> nachgewiesen.

Die Nitronaphtalinsulfosäure, deren Reductionsproduct die Naphtalidinsulfosäure ist, entsteht als Hauptproduct bei der Sulfirung von Nitronaphtalin und bei der Nitrirung von  $\alpha$ -Naphtalinsulfosäure. Bei letzterer Reaction bildet sich jedoch eine isomere Nitronaphtalinsulfosäure, deren Isolirung Mensching zuerst gelungen ist. Bei der Reduction geht dieselbe in eine

3.  $\alpha$ -Naphthylamin- $\alpha$ -monosulfosäure  über, deren Constitution von G. Schultz<sup>4)</sup> festgestellt worden ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 55 und 578.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3185.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 3401.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XX, 3161.

Drei Alphanaphthylaminbetamonosulfosäuren sind von Cleve und dessen Schülern erhalten worden. Bei der Nitrirung von Naphtalinbetasulfosäure bilden sich mehrere Nitronaphtalinsulfosäuren, welche in die Barytsalze verwandelt und durch deren verschiedene Löslichkeit getrennt werden. Das schwerlösliche Barytsalz entspricht einer Säure, welche als  $\beta$ -Nitronaphtalinsulfosäure bezeichnet wird und von Palmaer <sup>1)</sup> als Nebenproduct der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Nitronaphtalin aufgefunden wurde. Durch Reduction mit Schwefelammonium wurde daraus von Cleve die

4.  $\alpha$ -Naphtylamin- $\beta$ -monosulfosäure erhalten, welche in Beilstein's Handbuch (2. Auflage, Seite 406) fälschlich als  $\beta$ - $\beta$ -säure beschrieben worden ist.

Neben dieser Nitronaphtalinsulfosäure fand Cleve bei der Nitrirung von Naphtalin- $\beta$ -sulfosäure noch zwei isomere Säuren, von denen die eine  $\vartheta$ -Säure genannt wird und ebenfalls von Palmaer durch Sulfirung von Nitronaphtalin dargestellt wurde. Die aus derselben durch Reduction entstehende

5.  $\alpha$ -Naphtylamin- $\vartheta$ -monosulfosäure ist von Hrn. Cleve untersucht, indess noch nicht beschrieben worden. Dasselbe gilt von der

6.  $\alpha$ -Naphtylamin- $\gamma$ -monosulfosäure.

Die letzte noch fehlende Isomere, welche ich

7.  $\alpha$ -Naphtylamin- $\delta$ -monosulfosäure genannt habe, konnte ich durch Einwirkung mässig concentrirter Schwefelsäure auf Naphtionsäure und Naphtalidinsulfosäure darstellen.

Wird  $\alpha$ -Naphtylamin mit 5 Theilen concentrirter (nicht rauchender) Schwefelsäure längere Zeit erhitzt, als bis zur Alkalilöslichkeit des Gemisches erforderlich ist, so beobachtet man nach wenigen Stunden eine Abnahme der Fällbarkeit durch Wasser. Nach 8—10 Stunden erscheint der Niederschlag, der beim Eingiessen des Sulfirungsgemisches in die 5fache Menge Wassers erhalten wird, erst nach längerer Zeit, besteht auch nur zum kleinsten Theil aus Naphtionsäure, was schon daraus hervorgeht, dass er nach dem Diazotiren und Kochen mit Salpetersäure kein Dinatronaphtol mehr liefert. Werden die erhaltenen Sulfosäuren in die Barytsalze übergeführt, so zeigt eine Baryumbestimmung, dass nur ein kleiner Theil derselben in Di- oder Trisulfosäure übergeführt sein kann. Der grösste Theil besteht aus einer neuen Naphtylaminmonosulfosäure. Handelt es sich um Darstellung derselben im Laboratorium, so ist ein 8—9stündiges Erwärmen auf die Temperatur 125—130° am zweckmässigsten.

Nach dieser Zeit wird das Sulfirungsgemisch in Wasser gegossen, und, ohne ein Auskrystallisiren der gebildeten Säure abzuwarten, in

<sup>1)</sup> Oefversigt of Kongl. Akademiens Förhandlingar 1887, 733.

das Kalksalz übergeführt, die filtrirte Lösung desselben eingedampft, bis das spezifische Gewicht 1.12 erreicht ist, und mit der zur Umsetzung nothwendigen Menge Salzsäure versetzt. Nach 36 Stunden ist der grösste Theil der neuen Säure auskrystallisirt, und wird von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt. Versetzt man die Lösung des Kalksalzes mit nur soviel Salzsäure, als der vorhandenen Naphtionsäure entspricht, so fällt wesentlich diese aus und kann so von vornherein entfernt werden.

Die erhaltene Säure wird nun wiederholt mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wassers ausgekocht, und hierdurch leichter lösliche Säuren entfernt. Die Lösung derselben besitzt jedoch für die  $\delta$ -Säure eine weit grössere Lösungsfähigkeit als reines Wasser, so dass man, will man nicht beträchtliche Verluste erleiden, genöthigt ist, die erhaltene Lösung immer wieder einzudampfen und von neuem zu krystallisiren.

Sobald die Säure soweit gereinigt ist, dass sich nur noch etwa 8 g im Liter siedenden Wassers auflösen (was sich durch Titriren der angesäuerten Lösung mit Nitrit leicht bestimmen lässt), beginnt dieselbe sich in den für sie charakteristischen Formen — rhombischen Tafeln, welche parallel zu den Seiten gestreift sind — auszuscheiden. Nun genügt ein 2—3 maliges Umkrystallisiren aus Wasser, um sie durchaus rein zu erhalten.

Ich möchte bemerken, dass die Darstellung ihrer Salze, der Diazoverbindung u. s. w. nur mit der reinen Säure geschehen kann. Es ist auffallend, wie sehr geringe Mengen von Verunreinigungen die grosse Krystallisationsfähigkeit ihrer Abkömmlinge heruntersetzen.

Die reine  $\alpha$ -Naphtylamin- $\delta$ -monosulfosäure krystallisirt aus Wasser meistens in der oben beschriebenen Form (rhombischen Tafeln). Wird indess eine etwa einprocentige Lösung ihres Natriumsalzes in der Hitze mit Salzsäure versetzt, so scheidet die Säure sich bald in langen Nadeln ab, welche sich beim Erkalten allmählich wieder auflösen, und mehr oder weniger vollständig in jene Rhomben übergehen. Die Säure löst sich in etwa 150 Theilen siedenden und etwa 450 Theilen kalten Wassers, ist noch weniger löslich in Alkohol und gar nicht in Aether oder Benzol.

Dass dieselbe eine Monosulfosäure sei, wurde durch Titriren festgestellt. Es brauchen:

0.9675 g zum Neutralisiren 0.179 g Natronlauge, berechnet 0.179 g.

Zur Bildung der Diazoverbindung brauchen:

0.9675 g Säure 0.29 g Nitrit = 30 pCt., berechnet 30.9 pCt.

Das Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich. Wird eine Lösung dieser Salze mit Kochsalz gesättigt, so scheidet sich das Natriumsalz fast vollständig aus. In sehr schönen

und charakteristischen Krystallen wurde das Baryumsalz erhalten. Dasselbe gab nach dem Trocknen bei  $120^{\circ}$  die folgenden Zahlen:

0.431 g liefern 0.169 g Baryumsulfat = 39.2 pCt., berechnet 40.0 pCt.

Es ist in Wasser schwerlöslich und krystallisirt in dreiseitigen gezähnten Platten. Auch das Kalium- und Magnesiumsalz ist schwerlöslich in kaltem Wasser. Beide wurden in schönen kalkspathähnlichen Formen erhalten, und verloren bereits beim Absaugen einen Theil des Krystallwassers.

1.6545 g Kalksalz, welches bereits deutliche Zeichen von Verwitterung zeigte, verloren bei  $120^{\circ}$   $0.409 \text{ H}_2\text{O} = 25.3 \text{ pCt.}$ , während sich für  $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \text{Ca} + 10 \text{H}_2\text{O} = 27.1 \text{ pCt.}$  berechnet.  $0.9425 \text{ g}$  Magnesiumsalz verloren  $0.1635 \text{ g H}_2\text{O} = 17.4 \text{ pCt.}$  für  $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \text{Mg} + 6 \text{H}_2\text{O}$  berechnen sich  $18.7 \text{ pCt.}$

Die Darstellung der Diazoverbindung erfolgt in der Weise, dass eine einprocentige Lösung des Natriumsalzes mit der erforderlichen Menge Salzsäure und sofort mit der entsprechenden Menge Nitritlösung versetzt wird. Nach drei Stunden ist die Diazoverbindung in schönen bernsteingelben, quadratischen Täfelchen auskrystallisirt, welche bei  $60^{\circ}$  explodiren.

Wurde die Diazoverbindung mit verdünnter Salpetersäure gekocht, so wird im Unterschied von Naphtionsäure keine Schwefelsäure abgespalten; es entsteht eine Dinitronaphtolsulfosäure, welche sich von der bereits bekannten dadurch unterscheidet, dass sie ein leichtlösliches Kalisalz, dagegen ein schwerlösliches Barytsalz liefert.

Versuche, die Constitution der  $\delta$ -Säure festzustellen, sind bereits in Angriff genommen worden.

Hr. Prof. Cleve hatte die grosse Freundlichkeit, mir über  $\beta$ - $\gamma$ - und  $\vartheta$ -Naphtionsäure Mittheilungen zu machen, welche es mir ermöglichten, deren Verschiedenheit von der  $\delta$ -Säure festzustellen. Ich spreche ihm meinen verbindlichsten Dank aus.

Kirkheaton color works, Huddersfield.