

597. W. Palmaer: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf α -Nitronaphtalin.

(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf α -Nitronaphtalin hat Cleve als hauptsächliches Product die α -Nitronaphtalinsulfosäure ($\alpha^1 = \alpha^2$) erhalten, aber er hat nicht untersucht, ob andere isomere Säuren gleichzeitig entstehen. Unter Leitung des Hrn. Prof. Cleve habe ich deshalb die folgende Untersuchung ausgeführt:

Nitronaphtalin wurde mit 2 Theilen gewöhnlicher und 1 Theil rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt; nach 10 Stunden wurde das Gemenge in Wasser gegossen. Die α -Säure schied sich dabei grösstentheils krystallinisch aus. Die Mutterlauge wurde mit Kreide neutralisirt und die Lösung abgedampft. Beim Erkalten schieden sich Salze aus, welche sich als Calciumsalze der α - und der β -Säure erwiesen. Die Mutterlaugen der Calciumsalze wurden mit Kaliumcarbonat versetzt und die erhaltenen Kaliumsalze mittelst Phosphorpentachlorid in Chloride überführt. Durch Krystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln, wie Eisessig, Benzol, Ligroin, Aether, wurden zwei Chloride isolirt. Das eine schmolz bei 167° , das andere bei 126° .

Das bei 167° schmelzende Chlorid war in Eisessig schwerlöslich und bildete feine, gelbliche Krystallnadeln, die bei der Analyse ergaben:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6NO_2SO_2Cl$
C	44.89	44.20 pCt.
H	2.64	2.21 »
N	4.93	5.15 »
S	12.00	11.79 »
Cl	13.03	13.07 »

Durch Erhitzen des Chlorids mit Wasser in verschlossenen Röhren wurde die Säure in äusserst leichtlöslichen Nadeln erhalten.

Der Aethylester, aus dem Silbersalz mit Jodäthyl dargestellt, bildete gelbe, dünne Nadeln, die bei 106 – 107° schmolzen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6NO_2SO_2C_2H_5$
C	51.75	51.25 pCt.
H	4.42	3.91 »

Das Amid, aus Chlorid und Ammoniak erhalten, bildete kleine, gelblichweisse Nadeln mit Schmelzpunkt 223° .

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6NO_2SO_2NH_2$
N	11.11	11.11 pCt.

Bei Destillation eines Gemenges von Chlorid und Phosphorpentachlorid wurde ein bei 61° schmelzendes Dichlornaphtalin erhalten.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6Cl_2$
Cl	35.30	36.04 pCt.

Alle diese Verhältnisse zeigen, dass das Chlorid der ϑ -Säure vorlag. Durch die folgende Zusammenstellung tritt dies deutlich hervor.

Schmelzpunkte der Derivate der

	von α -Nitronaphtalin durch Sulfoniren erhaltenen Säure	von Naphtalin- β -sulfosäure durch Nitriren erhaltenen Säure ¹⁾
Chlorid	167°	167°
Aethylester	$106-107^{\circ}$	106°
Amid	223°	222°
Dichlornaphtalin	61°	61°

Die ϑ -Nitronaphtalinsulfosäure ist somit eine α -Nitro- β -sulfosäure.

Weil die Salze der ϑ -Säure sehr wenig untersucht worden sind, habe ich die folgenden dargestellt.

Sämmtliche Salze wurden zwischen Fliesspapier gepresst und alsdann analysirt.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_6(NO_2)SO_3K + \frac{1}{2}H_2O$, bildet biegsame, in kaltem und heissem Wasser sehr leicht lösliche, gelbe Nadeln.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
K	12.97	13.00 pCt.
H ₂ O	3.46	3.00 »

Das Natriumsalz bildet sehr leichtlösliche, zu kugelförmigen Aggregaten vereinigte Nadeln.

Das Silbersalz, $C_{10}H_6(NO_2)SO_3Ag$, krystallisirt in ziemlich leichtlöslichen, wohl ausgebildeten Nadeln, die bei 180° an Gewicht nicht abnehmen.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Ag	29.88	30.00 pCt.

Das Baryumsalz, $[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in weissen, zu warzenförmigen Aggregaten vereinigten Nadeln, die bei 100° $2\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser und bei 180° noch 1 Molekül verlieren. Das wasserfreie Salz ist in 9.1 Theilen kochenden und 377 Theilen Wassers von $+17^{\circ}$ löslich.

¹⁾ Nach späteren Bestimmungen von Cleve.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O bei 100°	6.72	6.39 pCt.
H ₂ O bei 180°	8.97	8.95 »
Ba	19.11	19.46 »

Das Calciumsalz bildet lange, weiche, sehr leichtlösliche Nadeln.

Das Bleisalz, $[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Pb + 3H_2O$, ist dem Baryumsalze ähnlich. Verliert bei 100° 2 Moleküle Wasser, bei 180° noch 1.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O bei 100°	5.05	4.71 pCt.
H ₂ O bei 180°	7.83	7.06 »
Pb	26.35	27.06 »

Das Magnesiumsalz, $[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Mg + 9H_2O$, krystallisiert in weichen, sehr leichtlöslichen Nadeln, welche bei 100° 8 Molekül Wasser und bei 180° noch 1 Molekül verlieren.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O bei 100°	20.35	20.87 pCt.
H ₂ O bei 180°	23.55	23.48 »
Mg	3.31	3.48 »

Das Mangansalz, $[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Mn + 10H_2O$, ist dem Magnesiumsalze sehr ähnlich; verliert bei 100° 8 Molekül Wasser, bei 180° noch 2.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O bei 100°	19.51	19.49 pCt.
H ₂ O bei 180°	23.47	24.36 »
Mn	9.94	9.84 »

Das Kupfersalz, $[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Cu + 8H_2O$, krystallisiert in leichtlöslichen, grossen, sehr wohl ausgebildeten, grünen Prismen, deren Endflächen zugespitzt sind. Das Salz verwittert an der Luft, verliert bei 100° 6 Molekül Wasser und bei 180° noch 2. In wasserfreiem Zustande ist es gelbbraun.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O bei 100°	14.79	15.19 pCt.
H ₂ O bei 180°	20.27	20.25 »
Cu	9.15	8.89 »

Das Zinksalz, $[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Zn + 10H_2O$, ist dem Magnesiumsalze sehr ähnlich; verliert bei 100° 8 Molekül Wasser und bei 180° noch 2.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O bei 100°	19.74	19.23 pCt.
H ₂ O bei 180°	23.72	24.03 »
Zn	8.31	8.68 »

Das bei 126° schmelzende Chlorid bildete derbe Krystalle, welche nach den krystallographischen Bestimmungen des Hrn. Bäckström — im Mineralogischen Institut der Stockholmer Hochschule ausgeführt — mit dem Chlorid der β -Nitronaphtalinsulfosäure identisch waren. Hr. Bäckström theilt mit:

»Krystallsystem: monosymmetrisch

Axenverhältniss: a : b : c = 0.9956 : 1 : 0.8308

 $\beta = 81^\circ 28'$

Beobachtete Formen:

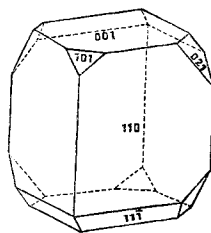
oP (001); ∞ P (110); 2 P ∞ (021); — P ∞ (101) och + P ($\bar{1}11$).

Letzte Form ist immer durch Resorption angegriffen und daher unsicher.

Winkel	Gemessen	Berechnet
110 : $\bar{1}10 = 89^\circ 6\frac{1}{2}'^*$		—
001 : 110 = 83° 56'*		—
021 : 02 $\bar{1} = 62^\circ 38\frac{1}{2}'^*$		—
001 : 101 = 36° 27'		36° 17' 30"
001 : $\bar{1}11 = 57^\circ$ (ungefähr)	55°	2' 50"

Die Krystalle haben einen würfelföhllichen Habitus, indem die Domen nur untergeordnet auftreten.

Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene; auf (001) tritt eine Axe fast senkrecht aus. Auf (110) macht eine Auslöschungsrichtung mit der Kante des ($\bar{1}10$) einen im stumpfen, ebenen Winkel (001) : ($\bar{1}10$) liegenden Winkel von etwa 31°.«



Das Amid bildet gelblichweisse Nadelchen, die bei 184° schmelzen. Der Aethylester bildet glänzende Nadeln, die bei 114—115° schmelzen.

Zusammenstellung der Schmelzpunkte der Derivate der

aus α -Nitronaphtalin dargestellten Säure		durch Nitriren der β -Naphtalin- sulfosäure erhaltenen Säure (nach Cleve)
Chlorid	126°	125.5°
Aethylester	114—115°	114°
Amid	184°	180°

Die dritte aus α -Nitronaphtalin durch Sulfoniren erhaltene Säure ist somit mit der β -Nitronaphtalinsulfosäure identisch. Dies ist noch ein Beweis, dass die Nitrogruppe in der β -Nitronaphtalinsulfosäure die α -Stellung einnimmt.

Upsala. Universitäts-Laboratorium.

598. P. T. Cleve: Ueber ϑ -Amidonaphtalinsulfosäure.

(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bei der Nitrirung der Naphtalin- β -sulfosäure bilden sich wenigstens drei Nitrosäuren, welche man durch die verschiedene Löslichkeit der Baryumsalze annähernd trennen kann. Das leichtlöslichste Baryumsalz entspricht einer Säure, welche als ϑ -Nitrosulfosäure bezeichnet ist. Diese Säure enthält die Nitrogruppe in der α -Stellung, weil die Säure nach Palmaer als Nebenproduct der Einwirkung von Schwefelsäure auf α -Nitronaphtalin erhalten worden ist.¹⁾ Durch die Phosphorchloridreaction giebt die ϑ -Nitrosäure das bei 61° schmelzende Dichlornaphtalin.

Die entsprechende Amidosäure habe ich früher zwar analysirt, aber nicht näher studirt. Sie enthält im krystallirten Zustande 1 Mol. Wasser. Sie giebt mit Basen Salze, welche grösstentheils leicht löslich sind und deren Lösungen sich an der Luft violett färben.

Das Kaliumsalz bildet dünne, sehr lösliche Schuppen.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_6(NH_2)SO_3Na + \frac{1}{2}H_2O$, bildet leicht lösliche, dünne Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
Na	9.08	9.06 pCt.
H ₂ O	3.89	3.54 »

Das Ammoniumsalz krystallisirt in sehr leicht löslichen, dünnen Blättchen.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6 \cdot NH_2 \cdot SO_3)_2Ca + 2H_2O$, ist leicht löslich und färbt sich rasch in der Luft. Man erhält das Salz gewöhnlich als ein undeutlich krystallinisches, gefärbtes Pulver.

	Gefunden	Berechnet
Ca	7.58	7.69 pCt.
H ₂ O	7.33	6.92

¹⁾ Siehe vorhergehende Abhandlung.