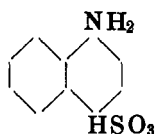


**92. R. Nietzki und Joseph Zübelen: Ueber die Nitrirung der Naphthionsäure.**

(Eingegangen am 13. Februar.)

Die Beobachtung, dass Amidosulfosäuren sich in Form ihrer Salze leicht mit Essigsäureanhydrid acetyliren und dann analog dem Acetanilid nitriren lassen, wurde vor einigen Jahren von Nietzki und Benckiser gemacht.

In der Hoffnung, zu einer bequemen Darstellungsmethode des  $\beta$ -Nitronaphtalins zu gelangen, haben wir diese Reaction auf die Naphthionsäure ausgedehnt. Die Piria'sche Naphthionsäure enthält nach den Untersuchungen von Witt die Sulfogruppe in der Stellung *aa*, es kommt ihr somit die folgende Constitutionsformel zu:



Da nach Witt's Untersuchung bei Einwirkung von Diazokörpern auf diese Säure die Azogruppe in die erste  $\beta$ -Stelle eingreift, so wäre dieses auch von einer Nitrogruppe zu erwarten gewesen. Es hat sich diese Voraussetzung jedoch im Verlauf der Untersuchung nicht bestätigt.

Erhitzt man naphthionsaures Natrium mit Essigsäureanhydrid, so wird es leicht und glatt acetylirt. Die Acetylirung ist schon daran zu erkennen, dass eine in Wasser gelöste Probe durch Säuren nicht mehr gefällt wird, noch sicherer an dem Ausbleiben der Azofarbstoffbildung beim Eintragen der mit Nitrit versetzten sauren Lösung in alkalische Naphtollösung,

Das Acetylirungsproduct wurde direct mit der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure (auf das angewandte Naphthionat bezogen) möglichst fein angerieben, die Masse stark abgekühlt und die berechnete Salpetersäuremenge, welche mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure gemischt war, allmählich eingetragen. Die Temperatur wurde dabei mittelst einer Kältemischung stets auf dem Nullpunkt gehalten.

Giesst man die Masse auf Eis, so scheiden sich nach einiger Zeit feine gelblich gefärbte Nadeln ab, welche durch Absaugen von der Säure getrennt werden.

Es zeigte sich, dass das entstandene Nitroproduct eine Acetylamidonitrosulfosäure ist, welche die Acetylgruppe verhältnissmässig schwierig abspaltet, während dies bei der entsprechenden Benzolverbindung sehr leicht von statten ging.

Die Acetylverbindung bildet ein beständiges, aus Wasser in gelben Nadeln krystallisirendes Ammoniak Salz, dessen Analyse der Formel  $C_{10}H_5NO_2 \cdot SO_3 \cdot NH_4 \cdot NHC_2H_5O$  entsprechende Zahlen ergab:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	44.03	43.95	—	— pCt.
H	3.97	4.32	—	— „
N	12.84	—	13.03	— „
S	9.78	—	—	10.00 „

Kocht man diese Sulfosäure mit verdünnter Alkalilauge, so wird die Acetylgruppe entfernt und es krystallisirt beim Erkalten das betreffende Salz der Nitronaphtylaminsulfosäure. Mineralsäuren scheiden aus ihren Lösungen die freie Nitronaphtylaminsulfosäure in Gestalt fast farbloser Nadeln ab.

	Berechnet für $C_{10}H_5NH_2NO_2SO_3H$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	44.77	45.00	—	— pCt.
H	2.98	3.25	—	— „
N	10.44	—	10.38	— „
S	11.94	—	—	12.20 „

Die Nitronaphtionsäure bildet mit Alkalien roth gefärbte, schöne, krystallisirende Salze, von denen das Kalium-, Natrium- und Baryum-salz analysirt wurden.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure geht sie glatt in eine Diazoverbindung über, welche sich mit Phenolen und Aminen zu Azofarbstoffen condensiren lässt.

Durch Reduction entsteht daraus eine Naphtylendiaminsulfosäure, welche sich mit Salzsäure zu einem in farblosen Nadeln krystallisirenden Monochlorhydrat vereinigt.

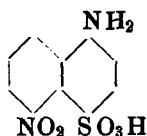
Die Nitronaphtylaminsulfosäure zeichnet sich dadurch aus, dass sie die Sulfogruppe mit aussergewöhnlicher Leichtigkeit abspaltet. Als wir das Acetylderivat in üblicher Weise durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zu verseifen suchten, war neben der Acetylgruppe bereits die Sulfogruppe abgespalten, und aus der schwefelsauren Lösung krystallisirte das Sulfat eines Nitronaphtylamins, welches im Aussehen der freien Nitronaphtylaminsulfosäure täuschend ähnlich war.

Bei der Behandlung mit Alkali ging es jedoch in das freie Nitronaphtylamin über, welches aus Alkohol in rothen Blättchen vom Schmelzpunkt  $119^{\circ}$  krystallisirte. Dasselbe zeigte überhaupt alle Eigenschaften des von Beilstein und Kuhlberg<sup>1)</sup> dargestellten  $\alpha\alpha$ -Nitronaphtylamins.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 169, 81.

Da dem Letzteren zweifellos die Stellung  $\alpha^1 = \alpha^2$  zukommt, so war damit auch die Constitution der Nitronaphtionsäure bewiesen.

Die Nitrogruppe war somit nicht in die  $\beta$ -Stellung, sondern in die zweite  $\alpha$ -Stelle des andern Kerns getreten, entsprechend der Constitutionsformel:



Ob neben dieser Säure noch eine andere Isomere entsteht, haben wir bis jetzt nicht nachweisen können.

Basel. Universitätslaboratorium.

### 98. R. Nietzki und Joseph Zübelen: Zur Kenntniss der $\beta$ -Naphtol- $\alpha$ -Sulfosäure.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Die im vorletzten Heft dieser Berichte<sup>1)</sup> erschienene Mittheilung von O. N. Witt veranlasst uns, einige bei der Untersuchung der  $\beta$ -Naphtol- $\alpha$ -Sulfosäure beobachtete Thatsachen zu veröffentlichen, da eine Fortsetzung dieser Arbeit von anderer Seite nicht beabsichtigt wird.

Wir enthalten uns deshalb auch aller theoretischen Schlüsse über die Constitution dieser Säure und stellen das vorliegende Material den weiteren Bearbeitern des Gebietes zur Verfügung.

Die Abhandlung von Witt enthält die überraschende Thatsache, dass bei der Einwirkung von Diazverbindungen auf die fragliche Sulfosäure die Azogruppe in die Stelle  $\alpha_1$ , also in dieselbe Stellung wie beim  $\beta$ -Naphtol selber, eingreift.

Die vielfach ausgesprochene und auch von dem Einen<sup>2)</sup> von uns vertretene Ansicht, dass die auffallende Nüancenverschiedenheit, welche die Farbstoffe der isomeren  $\beta$ -Naphtolsulfosäuren zeigen, ähnlich wie bei den  $\alpha$ -Naphtolsulfosäuren mit einer verschiedenen Stellung der Azogruppe zusammenhängt, wird dadurch hinfällig.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3489.

<sup>2)</sup> Nietzki, Chemie d. organ. Farbstoffe, S. 44 u. ff. Berlin, Springer's Verlag.