

149. Arthur G. Green: Ueber isomere Sulfosäuren
des β -Naphtylamins.

(Eingegangen am 30. December.)

Bei der Sulfurirung des β -Naphtylamins werden unter verschiedenen Umständen vier isomere Monosulfosäuren erhalten [α (Badische), β (Brönner's), γ (Dahl's) und δ (Bayer's)], doch ist unsere Kenntniss bezüglich derselben noch sehr unvollkommen.

Erhitzt man β -Naphtylamin mit 3—3 $\frac{1}{2}$ Theilen seines Gewichts gewöhnlicher Schwefelsäure auf 100—105 $^{\circ}$, so erhält man eine Mischung, welche nach Dahl (Deutsche Reichspatente No. 29084, 32271 und 32276) aus α -, β - und γ -Säuren im ungefähren Verhältniss von 50 pCt. α -, 10 pCt. β - und 40 pCt. γ -Säure besteht. Diese können von einander mit Hilfe der verschiedenen Löslichkeiten ihrer Natriumsalze in Alkohol und der Baryumsalze in Wasser getrennt werden. Das Verhältniss der verschiedenen Isomeren wechselt sehr mit der Temperatur, bei welcher die Reaction statthat; derart vermindert sich die Menge der α -Säure beträchtlich, wenn man die obige Schmelze einige Zeit auf 120 $^{\circ}$ erhitzt, während die der β -Säure wächst. Andererseits bilden sich, durch kurze Zeit dauerndes Sulfuriren mit rauchender Schwefelsäure (20 pCt. Anhydrid) auf 70—80 $^{\circ}$, etwa 70 pCt. der γ - und 30 pCt. der α -Säure, aber nur Spuren der β -Säure. Ein ähnliches Gemisch entsteht nach Dahl (Deutsches Reichspatent No. 32276) durch zwei- oder dreitägige Behandlung von β -Naphtylaminsulfat mit gewöhnlicher Schwefelsäure bei 15—20 $^{\circ}$. Durch Erhitzen von saurem β -Naphtylaminsulfat auf 200—210 $^{\circ}$ erhält man ein Product, welches hauptsächlich aus der β -Säure besteht (Liebmann, Monit. Scientifique 1885, 1043). Erhitzt man β -Naphtylaminsulfat (1 Theil) mit 3 Theilen gewöhnlicher Schwefelsäure auf 160—170 $^{\circ}$ eine Stunde hindurch, so wird eine Mischung von ungefähr gleichen Theilen β - und δ -Säuren erhalten (Bayer und Duisberg, diese Berichte XX, 1426; G. Schultz, diese Berichte XX, 1358; A. Weinberg, diese Berichte XX, 2906 und 3353).

In den Constitutionsformeln, welche man gewöhnlich diesen vier Isomeren zuertheilt, enthalten die α - und γ -Säuren die Sulfogruppe in der α -Stellung, die β - und δ -Säuren dagegen in der β -Stellung. Dies erklärt den Einfluss der Temperatur bei ihrer Bildung; denn auch bei den α - und β -Sulfosäuren des Naphtalins werden diejenigen Säuren, welche die Sulfogruppe in der α -Stellung besitzen (α - und γ -Säuren), bei niedrigen Temperaturen gebildet, während die mit der Sulfogruppe in β -Stellung (β - und δ -Säuren) bei höheren Temperaturen entstehen.

Producte der Sulfurirung des β -Naphthylamins bei 100 bis 105°. β -Naphthylamin wurde mit dem 3 bis $3\frac{1}{2}$ fachen seines Gewichts gewöhnlicher Schwefelsäure 5 bis 6 Stunden hindurch auf 100 bis 105° erhitzt und die Schmelze in Wasser gegossen. Zur Trennung der isomeren Säuren wurde die von Dahl angegebene Methode benutzt, welche sich als durchaus genügend erwies. Die Säuren wurden in ihre Natriumsalze verwandelt und eine Stunde mit sechs bis sieben Theilen 90procentigen Alkohols gekocht. Der unlösliche Rückstand besteht nach dem Abpressen und schliesslicher Extraction aus dem reinen Natriumsalz der α -Säure. Aus dem Natriumsalz wurde die α -Säure wohl krystallisirt in der Form prismatischer Tafeln erhalten. Es wurde zu diesem Zwecke in siedendem Wasser gelöst und mit etwas Ammoniak und der gerade zur Fällung genügenden Menge Essigsäure versetzt: beim Abkühlen krystallisirt die α -Säure aus. Die Fällung mit Essigsäure aus ammoniakalischer Lösung erwies sich als vorzüglicher Weg, um alle diese isomeren Säuren in wohl krystallisirter Form zu erhalten. Aus dem alkoholischen Filtrat, welches die β - und γ -Säuren enthielt, wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt. Die niedergeschlagenen Sulfosäuren wurden mit Baryumhydrat neutralisirt und auskrystallisiren gelassen. Es schied sich hierbei ein wenig lösliches Baryumsalz aus, während die Mutterlauge das leicht lösliche Baryumsalz der γ -Säure enthielt; aus diesem wurde die γ -Säure durch Salzsäure in Freiheit gesetzt und durch Fällung mit Essigsäure in Form von schmalen Platten rein erhalten. Das wenig lösliche Baryumsalz wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Nach Dahl besteht es nur aus dem Salz der β -Säure, indessen beweisen meine Versuche, dass es ein Gemisch von etwa gleichen Theilen β - und δ -Salz ist. Durch wiederholte fractionirte Umkrystallisationen aus heissem Wasser liessen sich die beiden Säuren trennen. Die eine löslichere wurde durch Aussehen, Eigenschaften, sowie ihre Natrium- und Ammonium-Salze als identisch mit der δ -Säure befunden, welche nach Bayer's Methode durch Sulfuriren bei 170° erhältlich ist. Die δ -Säure lässt sich auch aus dem Natriumsalz gewinnen, welches beim Abkühlen der heissen alkoholischen Lösung der gemischten Natriumsalze auskrystallisirt. Dies ist nach Dahl das Natriumsalz der β -Säure, doch scheint es meinen Versuchen zufolge fast ganz aus dem Salz der δ -Säure zu bestehen. Dass die δ -Säure sowohl, wie auch die β -Säure sich unter den Producten der Sulfurirung bei 100° befinden würden, konnte füglich erwartet werden, da ja auch beide α - und γ -Säuren, welche wahrscheinlich die ersten Einwirkungsproducte sind, beim weiteren Erhitzen mit Schwefelsäure in Gemische von β - und δ Säuren übergeführt werden.

Die Ammoniumsalze der vier Säuren sind sehr charakteristisch. Das Salz der α -Säure bildet leicht lösliche, breite, derbe Prismen; das der γ -Säure ausserordentlich lösliche Tafeln, das δ -Salz besteht aus mässig löslichen, schmalen Platten, während das β -Salz, welches das am wenigsten lösliche von allen ist, in schönen, breiten, dünnen Platten auskrystallisirt, welche oft ein bis zwei Zoll lang sind und violette Fluorescenz besitzen. Das Ammoniumsalz der β -Säure lässt sich sehr gut zum Nachweis der β -Säure und zur Trennung von der δ -Säure benutzen.

Das Natriumsalz der β -Säure krystallisirt in flachen Nadeln, welche, wenn lufttrocken, zwei Moleküle Wasser enthalten (nach Angaben von Forsling, diese Berichte XX, 77). Das Natriumsalz der δ -Säure krystallisirt in Platten (nach Bayer in Nadeln, diese Berichte XX, 77). Bezüglich der Krystallformen der freien Säuren ist schon erwähnt worden, dass die α -Säure in breiten Tafeln, die γ -Säure aber in schmalen Platten krystallisirt. Die δ -Säure bildet, aus welcher Quelle sie auch immer herkommen mag, stets sehr feine voluminöse Nadeln (durch Bayer und andere festgestellt). Ist sie gänzlich säurefrei, so ist sie mässig löslich in Wasser. Da auf die neben der β -Säure entstehende δ -Säure (ob durch Sulfuriren bei 100° oder aus der β -Naphtolsulfosäure erhalten) bis jetzt nicht gefahndet wurde, so ist die Vermuthung naheliegend, dass die β -Säure kaum jemals ganz rein erhalten worden ist. Dass dies in der That der Fall ist, scheint die Thatsache zu beweisen, dass die β -Säure als in schimmernden Platten krystallisirend beschrieben wird (welche gerade als sehr charakteristisch angesehen werden), während ich fand, dass sie aus dem reinen Ammoniumsalz dargestellt stets in prismatischen Nadeln krystallisirt. Um zu beweisen, dass der Unterschied der krystallinischen Formen einer Spur von δ -Säure zugeschrieben werden muss, fügte ich eine geringe Menge von δ -Säure zu einer alkalischen Lösung von reiner β -Säure (Nadeln); wurde nun aus heisser Lösung mit einer Säure gefällt, so schied sich das Ganze in seidigen Platten aus.

β -Naphtylaminsulfosäuren aus β -Naphtolsulfosäuren.

Gewöhnlich nimmt man an, dass sich durch Sulfuriren von β -Naphtol unter wechselnden Bedingungen nur zwei Sulfosäuren bilden, d. i. Bayer'sche und Schäffer'sche Säure, von welchen die erstere das Hauptproduct bei niedriger, die letztere das bei hoher Temperatur ist. In Anbetracht der analogen Reactionen, welche Hydroxyl- und Amidogruppen aufweisen, war es mir wahrscheinlich, dass das β -Naphtol — entsprechend dem Verhalten des β -Naphtylamins — beim Sulfuriren bei niedriger Temperatur ein Gemisch von zwei α -Sulfosäuren (α - und γ -) und bei höherer Temperatur zwei β -Sulfosäuren (β - und δ -) ergeben

