

174. Alfred Ekbohm: Ueber die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf 1—5-Nitronaphtalinsulfonsäureamid.

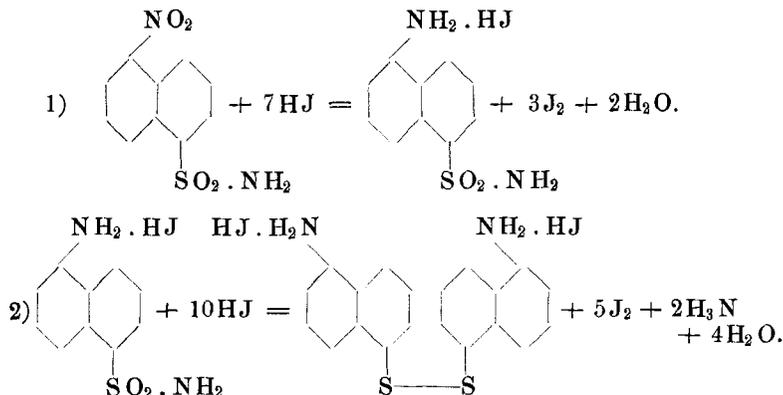
(Eingegangen am 24. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Augenblicklich kennt man die Constitution von 6 der 14 theoretisch möglichen Nitronaphtalinsulfonsäuren. Prof. Cleve, der sie dargestellt und beschrieben, hat auch die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf 1—3<sup>1)</sup>- ( $\beta$ -), 1—7<sup>2)</sup>- ( $\gamma$ -) und 1—4<sup>3)</sup>-Nitronaphtalinsulfonsäureamid untersucht und dabei gefunden, dass die Jodwasserstoffsäure die Nitrogruppe reducirt, wodurch Amidonaphtalinsulfonsäureamide erhalten werden.

Ueber die Einwirkung der erwähnten Säure auf 1—8- (peri-), 1—6- ( $\beta$ -) und 1—5- ( $\alpha$ -) Nitronaphtalinsulfonsäureamid ist noch nichts bekannt, weshalb ich auf Anregung des Herrn Prof. Cleve folgende Untersuchung mit der  $\alpha$ -Säure vorgenommen habe.

Ehe ich auf eine nähere Erwähnung der Verbindungen, welche mir zu isoliren gelungen ist, eingehe, will ich eine schematische Darstellung der Reactionen geben.

Wird Nitronaphtalinsulfonsäureamid mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, so entstehen je nach den Umständen theils Amidonaphtalinsulfonsäureamid und ein wenig Diamidodinaphtyldisulfid, theils die letzte Verbindung allein. Die Reactionen finden nach folgendem Schema statt:



Die Ausbeute, in Hinsicht auf das Nitronaphtalinsulfonsäureamid, beläuft sich im ersteren Falle auf etwa 54 pCt. Amidosulfonsäure-

1) Diese Berichte XXI, 3264.

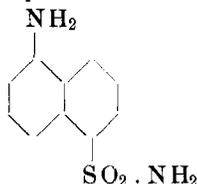
2) Diese Berichte XXI, 3271.

3) Diese Berichte XXIII, 958.

amid und 9 pCt. Diamidodinaphtyldisulfid; im zweiten Falle beträgt dieselbe 43 pCt. der theoretischen.

Ich gehe nunmehr auf die specielle Untersuchung über.

1—5-Amidonaphtalinsulfonsäureamid,



5 g Nitrosulfonsäureamid wurden mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.5) im Ueberschuss und rothem Phosphor 6 Stunden über Asbestbad zu gelindem Kochen erhitzt. Beim Abkühlen fällt ein in gelben Nadeln krystallisirendes Product aus, das Jodhydrat des Amidonaphtalinsulfonsäureamides. Dies löste sich leicht in Alkohol. Die alkoholische Lösung wurde mit schwefliger Säure — um das Jod zu reduciren — und Ammoniak bis zur alkalischen Reaction behandelt. Dabei wurde bald ein amorphes, bald ein in Nadeln krystallisirendes Product, das Amidonaphtalinsulfonsäureamid, erhalten, welches mit Alkohol gewaschen und aus demselben Lösungsmittel unkrystallisirt wurde.

Das Amid ist in kaltem Alkohol so gut wie unlöslich, löst sich leichter in warmem und krystallisirt beim Abkühlen der alkoholischen Lösung in glänzenden, farblosen Täfelchen, welche bei 259—260° C. zu einem braungefärbten Oel schmelzen.

Das Amid ist in Wasser unlöslich, schwerlöslich in Benzol und wird von Eisessig leicht gelöst.

Beim Erhitzen auf 110° C. verliert das Amidonaphtalinsulfonsäureamid nichts an Gewicht.

Eine Analyse von bei 110° getrocknetem Amidosulfonsäureamid gab:

für $C_{10}H_6$	Berechnet	Gefunden				pCt.
	$\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$	I.	II.	III.	IV.	
C	54.1	53.6	54.2	—	—	
H	4.5	5.2	5.2	—	—	»
N	12.5	—	—	12.9	—	»
S	14.4	—	—	—	14.2	»
O	14.5	—	—	—	—	»

Das Chlorhydrat,  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \\ \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$ .

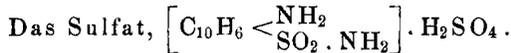
Wird die alkoholische Lösung des Amidonaphtalinsulfonsäureamides mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, so fällt bei der Concen-

trirung das Chlorhydrat bald in farblosen, glänzenden Schuppen, bald in sternförmig gruppierten Nadeln aus.

Das Salz, über Schwefelsäure getrocknet, gab bei der Analyse:

Berechnet		Gefunden
für $C_{10}H_6$	$\left\langle \begin{array}{l} NH_2 \cdot HCl \\ SO_2 \cdot NH_2 \end{array} \right.$	
HCl	14.1	13.9 pCt.

Das Jodhydrat ist, wie ich oben erwähnt habe, das erste Reductionsproduct. Das Salz krystallisirt in Nadeln und ist in Alkohol löslich.

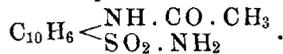


Die Darstellung des Sulfates ist analog derjenigen des Chlorhydrates. Das Salz krystallisirt in Nadeln, welche in Wasser löslich sind.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet		Gefunden	
für $(C_{10}H_6$	$\left\langle \begin{array}{l} NH_2 \\ SO_2 \cdot NH_2 \end{array} \right. \cdot H_2SO_4$	I.	II.
$H_2SO_4$	18.1	17.7	17.8 pCt.

Monoacetamidonaphtalinsulfonsäureamid,

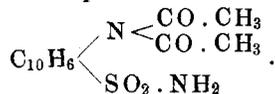


Beim gelinden Erhitzen des Amidonaphtalinsulfonsäureamides mit der berechneten Menge Acetanhydrid entsteht das Monoacetamidonaphtalinsulfonsäureamid. Die Verbindung ist in Alkohol und Wasser sehr schwer löslich; sie schmilzt bei 231—232° C.

Das Monoacetamidonaphtalinsulfonsäureamid verliert beim Erhitzen auf 100° nichts an Gewicht. Eine Stickstoffbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz gab:

Berechnet		Gefunden
für $C_{10}H_6$	$\left\langle \begin{array}{l} NH \cdot CO \cdot CH_3 \\ SO_2 \cdot NH_2 \end{array} \right.$	
N	10.6	11.2 pCt.

Diacetamidonaphtalinsulfonsäureamid,



Versetzt man das Amidonaphtalinsulfonsäureamid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und kocht die Mischung während einer halben Stunde, so wird das Amid gelöst. Danach wurde Wasser zugesetzt. Aus dem sich ausscheidenden weissen Oel wurde, als das

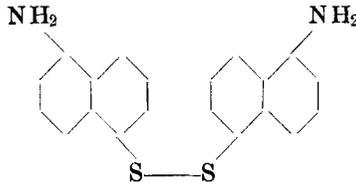
Acetanhydrid in Essigsäure übergeführt worden war, das Diacetamidonaphtalinsulfonsäureamid in farblosen Nadeln erhalten. Es wurde aus Alkohol umkrystallisirt — das Derivat ist in diesem Lösungsmittel schwerlöslich — und fiel beim Abkühlen in dünnen, schönen Schuppen aus, welche bei 200° C. schmolzen.

Das Diacetylamidonaphtalinsulfonsäureamid verliert nichts an Gewicht bei 105°.

Analyse:

Berechnet		Gefunden				
für $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{N}(\text{COCH}_3)_2 \\ \text{S} \text{O}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$		I.	II.	III.	IV.	V.
C	54.9	55.3	—	—	—	— pCt.
H	4.6	5.5	—	—	—	»
N	9.2	—	9.7	9.7	9.7	— »
S	10.4	—	—	—	—	10.7 »

1-5-Diamidodinaphtyldisulfid,



In dem Filtrate des Amidonaphtalinsulfonsäureamides entstand nach Verlauf einiger Zeit ein weisser, krystallisirender Niederschlag. Derselbe wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Dabei fielen beim Abkühlen dünne, glänzende, beinahe farblose, luftbeständige Schuppen, die bei 193° C. zu einem braungefärbten Oel schmolzen, aus.

Diese Schuppen sind in kaltem Alkohol schwer löslich, lösen sich ziemlich leicht in warmem und in Eisessig sehr leicht; dagegen sind sie in Wasser unlöslich. — Die Krystalle zeigten, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, keinen Farbenwechsel.

Eine Elementaranalyse der bei 123° C. getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

C	69.4 pCt.
H	5.2 »

Ich habe das 1-5-Dinitrodinaphtyldisulfid<sup>1)</sup> auf dieselbe Weise, wie beim 1-5-Amidonaphtalinsulfonsäureamid erwähnt, reducirt. Auf diese Weise erhielt ich eine in gelben Nadelchen krystallisirende

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1534 und XXI, 1099.

Verbindung, welche sich leicht in Alkohol auflöste. Die alkoholische Lösung wurde mit schwefliger Säure und Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt, wodurch ein weisser, krystallinischer Niederschlag entstand. Er wurde mit alkoholischem Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirten glänzende Schuppen mit dem Schmelzpunkt  $192^{\circ}$  C.

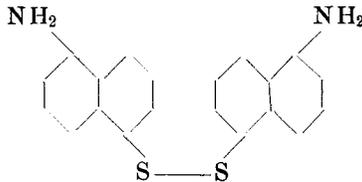
Diese Verbindung musste theils der Darstellungsart zufolge, theils ihren Eigenschaften nach — diese sind dem oben erwähnten ( $193^{\circ}$  C.) gleich — 1-5-Diamidodinaphtyldisulfid sein.

Das Disulfid ist sehr schwer verbrennlich; es verliert nichts an Gewicht bei  $110^{\circ}$  C.

Die Analyse des bei  $110^{\circ}$  C. getrockneten Materials gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden			
für $C_{10}H_6(NH_2)S \cdot S(NH_2) \cdot C_{10}H_6$		I.	II.	III.	VI.
C	69.0	68.5	68.9	—	— pCt.
H	4.6	5.1	5.7	—	— »
N	8.0	—	—	7.9	— »
S	18.4	—	—	—	18.9 »

Hieraus folgt: Das bei der Reduction des Nitronaphtalinsulfonsäureamides erhaltene Product ist identisch mit demjenigen, welches bei der Reduction des Dinitrodinaphtyldisulfides erhalten wird, und hat folglich die Constitution:



Wird Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.96) angewandt, so wird nach dreistündigem Erhitzen über Asbestbad bei der Reduction des Nitronaphtalinsulfonsäureamides nur das Diamidodinaphtyldisulfid erhalten.

Das Chlorhydrat,  $[C_{10}H_6(NH_2) \cdot S \cdot S(NH_2)C_{10}H_6] \cdot 2HCl$ .

Das Chlorhydrat erhielt ich bei der Behandlung des Diamidodinaphtyldisulfides mit alkoholischer Chlorwasserstoffsäure. Das Salz krystallisirt in mikroskopischen, farblosen Nadeln und wird von Wasser und Alkohol zersetzt.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

	Berechnet	Gefunden
für $[C_{10}H_6(NH_2)S \cdot S(NH_2)C_{10}H_6] \cdot 2HCl$		
HCl	17.3	16.6 pCt.

Das Jodhydrat und das Sulfat krystallisiren in Nadeln.

Diacetdiamidodinaphtyldisulfid,  
 $C_{10}H_6(NH.COCH_3)_2S.S(NH.CO.CH_3).C_{10}H_6$ .

Schon bei gelindem Erwärmen des Amidodinaphtyldisulfides mit Acetanhydrid findet Umsetzung statt. Nachdem überschüssiges Acetanhydrid in Essigsäure übergeführt worden war, wurde das Reactionsproduct aus Eisessig umkrystallisirt. Dabei fielen schöne, farblose Schuppen, die bei 274° C. unter Verkohlung schmolzen, aus.

Das Diacetdiamidodinaphtyldisulfid ist schwer löslich in Alkohol und in Wasser.

Das Diacetdiamidodinaphtyldisulfid nimmt nichts an Gewicht bei 110° C. ab.

Eine Stickstoffbestimmung der bei 110° C. getrockneten Substanz gab:

	Berechnet	Gefunden
für $C_{10}H_6(NH.COCH_3)_2S.S(NH.COCH_3).C_{10}H_6$		
N	6.5	6.9 pCt.

Dipropionylamidodinaphtyldisulfid,  
 $C_{10}H_6(NH.CO.C_2H_5)_2S-S(NH.CO.C_2H_5).C_{10}H_6$ .

Das Propionsäureanhydrid löst beim Kochen das Diamidodinaphtyldisulfid. Aus dem Anhydride krystallisirt das Propionylderivat in Schuppen. Diese wurden aus Eisessig umkrystallisirt; aus der essigsauren Lösung fielen schöne, dem Diacetdiamidodinaphtyldisulfid ähnliche Schuppen aus. Schmelzpunkt 242° C.

Im Wasser ist das Propionylderivat unlöslich.

Es verliert nichts an Gewicht bei 105° C. Die bei 105° C. getrocknete, schwer verbrennliche Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
für $C_{10}H_6(NH.CO.C_2H_5)_2S-S(NH.CO.C_2H_5).C_{10}H_6$		I.	II.
N	6.1	6.3	— pCt.
S	13.9	—	14.3 »

Das Amidonaphtalinsulfonsäureamid, sowie das Diamidodinaphtyldisulfid sollten bei starker Reduction Amidothionaphtol geben. Ich habe das Amidonaphtalinsulfonsäureamid durch Erhitzen in geschlossenen Röhren mit berechneten Mengen von Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.5) und rothem Phosphor 2—3 Stunden auf 140° C. erhitzt. Dabei erhielt ich eine in Tafeln krystallisirende Substanz — sicher das Jodhydrat des Amidothionaphtols —. Diese Substanz löst sich leicht in Alkohol. Wird die alkoholische Lösung mit Ammoniak versetzt, so entsteht ein gelber, amorpher Niederschlag, welcher sich eilig oxydirt und einen mercaptanartigen Geruch hat. Von concentrirter

Schwefelsäure wurde die alkoholische Lösung intensiv roth gefärbt. Dies alles deutet darauf, dass eine SH-Gruppe in dieser Verbindung vorhanden ist.

Wird die alkoholische Lösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, so entsteht ein amorpher Niederschlag.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Upsala, Universitäts-Laboratorium, im April 1890.

### 175. Eug. Bamberger und F. Lengfeld: Zur Charakteristik des Hydrirungsprocesses.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

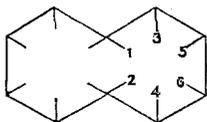
(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer soeben erschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> ist folgender Satz ausgesprochen und bewiesen worden:

Wenn dem Naphtalin<sup>2)</sup> [oder denjenigen Derivaten, welche durch Substitution seiner Wasserstoffatome mittelst einwerthiger Radicale aus ihm hervorgehen] vier additionelle Wasserstoffatome in asymmetrischer Weise zugeführt werden, so übernimmt es die Functionen eines Benzolsystems mit aliphatischen Seitenketten<sup>3)</sup>. Das hydrirte System wird zum Träger der aliphatischen, das nichthydrirte System zum Träger der Benzolfunctiōnen.

Diese Thatsache lässt sich durch verschiedene Hypothesen erklären. In jener Abhandlung ist folgende bevorzugt:

Das Naphtalin besteht aus zwei — symmetrischen<sup>4)</sup> — hexacentrischen Systemen,



deren Valenzen in jenem eigenthümlichen Zustand potentieller Bin-

<sup>1)</sup> Bamberger, Ann. Chem. Pharm. 257, 1—55.

<sup>2)</sup> Dieser Satz gilt nicht nur für Naphtalin, sondern auch für andere mehrkernige, sechsgliedrige Ringsysteme — wie aus der citirten Annalenarbeit hervorgeht.

<sup>3)</sup> Diese Ausdrück sind zwar nicht ganz präcis gewählt, haben aber den Vorzug der Kürze und sind nicht misszuverstehen.

<sup>4)</sup> loc. cit. p. 40—43.