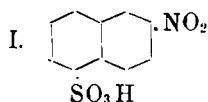


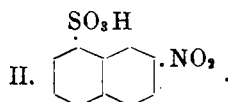
83. H. Kappeler: Über die Sulfurierung von β -Nitronaphthalin¹⁾.

(Eingegangen am 10. Februar 1912.)

Wird β -Nitro-naphthalin mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte sulfuriert, so entstehen zwei Monosulfosäuren. Sie können in Form der Natriumsalze isoliert und durch fraktionierte Krystallisation der Chloride getrennt werden. Da fast sämtliche isomeren β -Naphthylamin-monosulfosäuren bekannt sind, so konnte die Stellung der Sulfogruppe nach Reduktion der Nitrosulfosäure durch Identifizierung mit der betreffenden Amidosäure resp. deren Natriumsalz ermittelt werden. So ergab sich, daß im 2-Nitronaphthalin die Sulfogruppe teils in die 5-Stellung, teils in die 8-Stellung tritt; die in etwas reichlicherer Menge entstehende 2-Nitro-naphthalin-5-sulfosäure (I) ist charakterisiert durch das Chlorid vom Schmp. 127°, die 2-Nitro-naphthalin-8-sulfosäure (II) durch das Chlorid vom Schmp. 169—170°.



Chlorid, Schmp. 127°;
Amid, Schmp. 223—224°.



Chlorid, Schmp. 169—170°;
Amid, Schmp. 261—262°²⁾.

Die Sulfurierung des β -Nitronaphthalins verläuft demnach vollkommen analog derjenigen des β -Naphthylamins.

¹⁾ Die Untersuchung der Sulfosäuren des β -Nitro-naphthalins wurde, im Zusammenhang mit Arbeiten über die Sulfiazofarbstoffe (vergl. Fr. Fichter, J. Fröhlich und M. Jalon, B. 40, 4420 [1907]) und mit dem Ziele der Darstellung von β -Amino-naphthalinmercaptanen, von H. A. Hoz im hiesigen Laboratorium begonnen, aber nicht zum Abschluß gebracht.

Fr. Fichter.

²⁾ Die Schmelzpunkte der Sulfochloride und Sulfamide stehen in demselben Verhältnis, wie man es bei 2,5- und 2,8-Abkömmlingen zu beobachten gewöhnt ist; z. B.: 2-Chlornaphthalin-5-sulfochlorid, Schmp. 69° (Cleve, B. 25, 2481 [1892]), 2-Chlornaphthalin-8-sulfochlorid, Schmp. 129° (Arnell, Bl. [2] 45, 184 [1886]), 2-Chlornaphthalin-5-sulfamid, Schmp. 214° (Cleve, B. 25, 2481 [1892]), 2-Chlornaphthalin-8-sulfamid, Schmp. 235° (Forsling, B. 21, 2803 [1888]), 2-Bromnaphthalin-5-sulfochlorid, Schmp. 77°, 2-Bromnaphthalin-8-sulfochlorid, Schmp. 147° (Lindall, B. 24 Ref., 706 [1891]).

2-Nitro-naphthalin-5-sulfochlorid und 2-Nitro-naphthalin-8-sulfochlorid.

10 g gepulvertes β -Nitronaphthalin¹⁾ werden in kleinen Portionen unter Schütteln in 50 g eisgekühlte, rauchende Schwefelsäure einge-tragen. Wenn alles gelöst ist, gießt man auf 150 g Eis und vermischt mit 150 ccm gesättigter Kochsalzlösung. Die dabei ausfallenden Natriumsalze werden nach dem Umkrystallisieren auf dem üblichen Wege mittels Phosphorpentachlorid in die Chloride der β -Nitronaphthalinsulfosäuren verwandelt.

Beim Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Benzol erhält man zwei Körper; der eine bildet große, schwach gelbe Prismen vom Schmp. 127° und erwies sich als 2-Nitro-naphthalin-5-sulfochlorid; der andere, weniger lösliche, wird in Form von kleinen, fast farblosen Nadeln vom Schmp. 169—170° erhalten und erwies sich als 2-Nitro-naphthalin-8-sulfochlorid.

2-Nitronaphthalin-5-sulfochlorid. 0.1680 g Stbst.: 0.0976 g AgCl. — 0.2052 g Stbst.: 0.1733 g BaSO₄.

C₁₀H₆O₄NCIS. Ber. Cl 12.91, S 11.78.
Gef. » 12.85, » 11.60.

2-Nitro-naphthalin-8-sulfochlorid. 0.1828 g Stbst.: 0.0910 g AgCl. — 0.1743 g Stbst.: 0.1451 g BaSO₄.

C₁₀H₆O₄NCIS. Gef. Cl 13.20, S 11.43.

Durch Verseifung der beiden isomeren Sulfochloride mit Hilfe kochender Natriumcarbonatlösung gewinnt man die Sulfosäuren als weiße, feinkrystallinische Niederschläge. Besser zur Charakterisierung geeignet sind die aus den Chloriden durch Kochen mit alkoholisch-wäßrigem Ammoniak darstellbaren Amide.

2-Nitro-naphthalin-5-sulfonamid: gelbliche, vier- und sechs-seitige Tafeln, aus Alkohol, vom Schmp. 223—224°.

1.1241 g Stbst.: 10.2 ccm N (17°, 742 mm). — 0.1042 g Stbst.: 0.1127 g BaSO₄.

C₁₀H₈O₄N₂S. Ber. N 11.11, S 12.69.
Gef. » 11.20, » 12.47.

2-Nitro-naphthalin-8-sulfonamid: weiße, krystallinische Schuppen, aus Alkohol, vom Schmp. 261—262°.

0.1109 g Stbst.: 10.6 ccm N (18°, 734 mm). — 0.1676 g Stbst.: 0.1529 g BaSO₄.

C₁₀H₈O₄N₂S. Ber. N 11.11, S 12.69.
Gef. » 10.82, » 12.53.

¹⁾ Dargestellt im wesentlichen nach Hantzsch und Blagden, B. 33, 2553 [1900].

Amido-naphthalin-sulfosäuren.

4 g der betreffenden Nitronaphthalinsulfosäure oder deren Natriumsalz werden zur Reduktion in eine Lösung von 10 g Zinnchlorür in 22.5 ccm konzentrierter Salzsäure eingetragen und mit wenig Wasser erwärmt. Durch Hinzufügen von einigen granulierten Zinnstücken wird die Reaktion eingeleitet. Nach kurzer Zeit verändert sich die Substanz: es bildet sich die schwer lösliche Amidosäure. Sie wird abgesaugt und aus viel Wasser umkrystallisiert. Die Lösungen beider Naphthylaminsulfosäuren, sowie ihrer Salze fluorescieren blau.

Die aus dem niedriger schmelzenden Sulfochlorid, Schmp. 127°, erhaltene β -Naphthylamin-sulfosäure bildet feine, weiße Nadeln. Ihr Natriumsalz krystallisiert aus Wasser in durchsichtigen, farblosen Tafeln mit 5 Molekülen Krystallwasser, welche an der Luft sehr rasch verwittern und dann eine gelbliche Farbe annehmen.

0.2860 g Subst.: 0.0746 g H_2O .

$C_{10}H_9O_2NSNa + 5H_2O$. Ber. H_2O 26.80. Gef. H_2O 26.08.

0.1218 g Subst.: 0.1150 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_9O_2NSNa$. Ber. S 13.06. Gef. S 12.97.

Das Calciumsalz bildet gelbliche, verwitternde Krystalle. Durch alle diese Eigenschaften ist die Substanz sicher zu identifizieren mit der zuerst von Forsling¹⁾ näher beschriebenen »Dahlschen β -Naphthylaminsulfosäure«, der 2-Naphthylamin-5-sulfosäure.

Die aus dem bei 169–170° schmelzenden β -Nitronaphthalinsulfochlorid erhaltene β -Naphthylamin-sulfosäure krystallisiert aus Wasser in grauvioletten Nadeln (nicht weißen, wie Forsling angibt²⁾). Ihr Natriumsalz bildet, aus Wasser umkrystallisiert, rosarote Krystalle ohne Krystallwassergehalt.

0.1345 g Subst.: 0.1286 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_8O_2NSNa$. Ber. S 13.06. Gef. S 13.13.

Das Calciumsalz der Säure ist ebenfalls rosarot. Durch alle angegebenen Eigenschaften ist die Substanz sicher zu identifizieren mit der zuerst von Forsling³⁾ näher beschriebenen »Badischen β -Naphthylaminsulfosäure«, der 2-Naphthylamin-8-sulfosäure.

Basel, Anorgan. Abt. d. Chem. Anstalt, Februar 1912.

1) B. 20, 2103 [1887]; vergl. auch Erdmann, A. 275, 277 [1893].

2) B. 20, 2100 [1887].

3) B. 20, 2100 [1887]; vergl. auch Erdmann, A. 275, 280 [1893].