

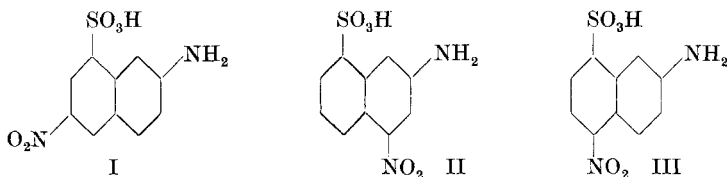
116. Über die Nitrierung der 2-Naphtylamin-8-sulfosäure

von L. Blangey.

(19. III. 56.)

Die Nitrierung der 2-Naphtylamin-8-sulfosäure ist zuerst 1890 von *Immerheiser* im DRP 57023¹⁾ beschrieben worden. Dass die Nitrogruppe in der nach diesem Patent dargestellten und in Form ihres Ammoniumsalses isolierten Nitro-2-naphtylamin-8-sulfosäure die Stellung 6 einnimmt (Formel I) ist bald nachher von *Friedländer & Lucht*²⁾ festgestellt und später von *Jacchia*³⁾ bestätigt worden. In letzterer Veröffentlichung ist angegeben, dass die Ausbeute 29,8% d. Th. beträgt.

Vorliegende Untersuchung setzte sich zum Ziel, soweit als möglich festzustellen, was aus den andern rund 70% des Ausgangsmaterials bei der Nitrierung entsteht. Es zeigte sich dabei, dass neben der 6-Nitro-2-naphtylamin-8-sulfosäure zwei Isomere gebildet werden, nämlich die 4-Nitro-2-naphtylamin-8-sulfosäure (II) zu annähernd 25% und die 5-Nitro-2-naphtylamin-8-sulfosäure (III) zu etwa 30%.



Die Trennung der 3 Isomeren kann ohne grosse Schwierigkeit erfolgen, indem man die 6-Nitroverbindung in Form ihres schwerlöslichen Magnesiumsalzes möglichst vollständig abscheidet, dann aus der Mutterlauge die 4-Nitrosulfosäure als ziemlich schwerlösliches Zinksalz isoliert, schliesslich aus der übrigbleibenden Lösung das 5-Nitroisomere als freie Säure abscheidet und durch Überführung in das gut kristallisierende, in kaltem Wasser ziemlich schwerlösliche Kaliumsalz reinigt.

Der Beweis der Konstitution erfolgte durch Diazotierung, Verkokung mit Alkohol und Reduktion der Nitrogruppe. Dabei liefert die als Zinksalz abgeschiedene Verbindung 1-Naphthylamin-5-sulfosäure, enthält also die Nitrogruppe in 4-Stellung, während das als Kaliumsalz isolierte Präparat Naphtionsäure gibt, also die 5-Nitro-

¹⁾ Frdl. Fortschr. Teerfarbenfabr. **3**, 511 (1890).

²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. **26**, 3033 (1893).

³⁾ Liebigs Ann. Chem. **323**, 119 (1909).

2-naphtylamin-8-sulfosäure sein muss. Die 4-Nitro-2-naphtylamin-8-sulfosäure lässt sich zu einer Diaminonaphtalinsulfosäure reduzieren, die mit Diazoverbindungen der Benzolreihe zu reingelben Farbstoffen koppelt, wie bei einer 2,4-Stellung der Aminogruppen zu erwarten ist.

Experimentelles.

1. Nitrierung der 2-Naphtylamin-8-sulfosäure. 74,3 g ($\frac{1}{3}$ Mol) über ihr gut kristallisierendes Zinksalz gereinigte 2-Naphtylamin-8-sulfosäure wurden unter Rühren bei gewöhnlicher Temperatur in 800 cm³ konz. Schwefelsäure eingetragen. Anfangs tritt sofort Lösung ein; gegen Schluss des Eintragens entsteht ein dünner Brei. Dieser wurde mit Eis-Kochsalzgemisch abgekühlt und unter gutem Rühren mit 34 g feingepulvertem und gesiebttem Kaliumnitrat unter 0° langsam versetzt. Nach vierstündigem Rühren in Eis war im Nitrometer keine Salpetersäure mehr nachweisbar. Einige ungelöste Klümpchen wurden über Glaswolle abfiltriert und das klare, braune Filtrat auf 2900 g Eis gegossen. Nach Stehen über Nacht im Eisschrank wurde der entstandene Brei abgesaugt und mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat sich deutlich gelb zu färben begann. Der feuchte Saugkuchen wurde mit heissem Wasser zu einem Gesamtvolumen von ca. 900 cm³ verrührt, dann bei 90° unter Rühren langsam mit 18 g Magnesiumcarbonat versetzt, wobei alles in Lösung ging bis auf einen minimalen Überschuss von Magnesiumcarbonat, von dem heiss abfiltriert wurde. Das dunkelorange Filtrat begann beim Erkalten bald dünne, orange Nadeln abzuscheiden. Nach Stehen über Nacht im Eisschrank wurden diese abgesaugt und mit kaltem Wasser gedeckt (Filtrat B). Der Saugkuchen wurde noch feucht in 1 l heissem Wasser gelöst und mit 20 cm³ konz. Salzsäure stark angesäuert. Nach dem Erkalten und längerem Stehen wurde der bräunlichrosafarbige Niederschlag abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 27,0 g (30,2% d. Th.). Dieses Produkt A besitzt alle Eigenschaften der 6-Nitro-2-naphtylamin-8-sulfosäure.

Filtrat B (das auf Zusatz von Magnesiumchlorid keine weitere Abscheidung gab) wurde aufgewärmt und heiss mit der filtrierten Lösung von 30 g Zinkchlorid in 60 cm³ Wasser versetzt. Schon in der Wärme begann die Abscheidung eines kristallinen Niederschlags. Dieser wurde nach längerem Stehen im Eisschrank abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen (Filtrat C). Der Saugkuchen wurde noch feucht mit 250 cm³ Wasser und 75 cm³ 2-n. Sodalösung in der Hitze verrührt, das abgeschiedene Zinkcarbonat abgesaugt und mit heissem Wasser gewaschen, das Filtrat wieder aufgewärmt und mit 20 cm³ konz. Salzsäure angesäuert. Der entstandene Niederschlag wurde nach längerem Stehen abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Erhalten: 21,0 g (23,5%). Dieses Produkt B ist im Aussehen A sehr ähnlich, unterscheidet sich aber davon vor allem durch die Leichtlöslichkeit seines Magnesiumsalzes. Es enthält (s. unten) die Nitrogruppe in 4-Stellung.

Filtrat C wurde wieder aufgewärmt und mit 20 cm³ konz. Salzsäure stark angesäuert. Der entstehende Niederschlag wurde nach dem Erkalten und längerem Stehen abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Das Filtrat gab auf Zusatz von weiteren 50 cm³ konz. Salzsäure und längerem Stehen noch eine sehr geringe Abscheidung, die wie die Hauptmenge isoliert wurde. Gesamtausbeute: 26,5 g (29,7%) = Produkt C.

Durch teilweises Eindampfen des Filtrats und längeres Stehen konnte noch eine geringe Menge (1,25 g; 1,4%) eines Produkts gewonnen werden, das zur Hauptsache mit C identisch, aber etwas weniger rein ist.

Zur Reinigung wurde C in einer Lösung von 7,5 g Kaliumcarbonat in 250 cm³ Wasser heiss gelöst und von einem geringen Rückstand abfiltriert. Beim Erkalten des Filtrats begann das Kaliumsalz sofort zu kristallisieren. Nach Stehen über Nacht wurde es abgesaugt, mit wenig Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Erhalten: 18,2 g. Die Mutterlauge wurde auf ca. 100 cm³ eingedampft und mit dem gleichen

Volumen 25-proz. Kaliumchloridlösung versetzt. Es schieden sich weitere 6,1 g Kaliumsalz ab, das nur ganz wenig verunreinigt ist und sich durch nochmaliges Umkristallisieren aus wenig Wasser völlig reinigen lässt. Produkt C ist, wie die weitere Untersuchung ergab, die 5-Nitro-2-naphtylamin-8-sulfosäure.

Alle drei Produkte A, B und C kuppeln mit p-Nitrodiazobenzol in Gegenwart von Natriumacetat zu gelbbraunen Farbstoffen, die sich in Wasser schwer, leichter unter Zusatz von Soda lösen. Die braunen wässerigen Lösungen schlagen auf Filtrierpapier mit Sodalösung um, bei A nach blauviolett, bei B nach bläulich rot, bei C nach rotviolett.

2. Entaminierung von Produkt B und Reduktion. 7,5 g der aus ihrem schwerlöslichen Zinksalz erhaltenen Nitro-2-naphtylamin-8-sulfosäure (Produkt B) wurden in einem heissen Gemisch von 50 cm³ Wasser und 15 cm³ 2-n. Sodalösung gelöst, mit 28 cm³ n. Nitritlösung versetzt und noch warm in kleinen Portionen einer mit Eiskochsalzlösung gekühlten Mischung von 60 cm³ 2-n. Salzsäure und 50 cm³ Wasser so langsam zugesetzt, dass die Temperatur nicht über 5° stieg. Nach weiterem halbstündigem Rühren wurde die abgeschiedene Diazoverbindung abgesaugt und mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen. Der Saugkuchen wurde ohne Trocknen mit 50 cm³ Alkohol verrührt und nach Zusatz von etwas Kupferpulver⁴⁾ auf dem Wasserbad am Rückflusskühler gekocht, wobei sofort lebhaft Gasentwicklung begann. Nach etwa 2 Std. war eine klare, braune Lösung entstanden, die vom Kupfer abfiltriert und auf dem Wasserbad abdestilliert wurde. Der Rückstand gab beim Erkalten und längerem Stehen eine kristallinische Abscheidung, die abgesaugt und mit etwas Alkohol gewaschen wurde. Getrocknet: 1,4 g, hellbraun = a. Das Filtrat samt Waschalkohol gab nach dem Abdestillieren wieder eine ähnliche Abscheidung (0,24 g = b). Das neue Filtrat gab nach längerem Trocknen bei 100° eine sehr dunkle, halbfeste, nicht filtrierbare Masse (6,8 g = c).

Die Fraktion a wurde in 10 cm³ Wasser gelöst und unter Rühren in ein kochendes Gemisch von 10 cm³ Wasser, 1,5 cm³ 2-n. Essigsäure, 2,5 g Reduktionseisen und ganz wenig Kupfersulfat getropft. Das Gemisch wurde noch 10 Min. heiss gerührt, dann mit 6 cm³ 2-n. Sodalösung alkalisch gestellt, heiss abgesaugt und mit heissem Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde wieder aufgeköcht und mit konz. Salzsäure stark angesäuert. Nach Stehen über Nacht wurde der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet: 0,74 g hell graubraunes Pulver.

Die in gleicher Weise reduzierte Fraktion c gab beim Ansäuern langsamer einen stark braungrauen Niederschlag (3,5 g). Dieser wurde zur Reinigung in einem Gemisch von 15 cm³ 2-n. Natriumacetatlösung und 30 cm³ Wasser kochend gelöst, mit etwas Tierkohle gekocht, dann heiss filtriert und mit heissem, etwas Acetat enthaltendem Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde wieder aufgeköcht und mit konz. Salzsäure stark angesäuert. Erhalten: 2,1 g blassgraue Nadelchen. Diese lassen sich, wie auch Fraktion a, aus viel kochendem Wasser umkristallisieren und zeigen dabei die gleiche Löslichkeit und den gleichen Kristallhabitus wie reine 1-Naphtylamin-5-sulfosäure. Sie geben auch mit Diazoverbindungen genau die gleichen Farbstoffe wie letztere. Mit p-Nitrodiazobenzol z. B. entsteht in Gegenwart von Acetat ein rotvioletter Farbstoff, der in Wasser leicht löslich ist, schon durch wenig Kochsalz aber ausgesalzen wird. Er wird auch durch Salzsäure leicht gefällt in violettroten Flocken. Die rotviolette wässrige Lösung schlägt mit Soda kaum, mit Natronlauge schwach gegen blauviolett um.

3. Entaminierung von Produkt C und Reduktion. Das in Form seines in kaltem Wasser schwerlöslichen Kaliumsalzes isolierte Produkt C wird zur Diazotierung zweckmässig in die freie Säure übergeführt, die sich genau wie Produkt B diazotieren lässt. Die Verkochung der Diazoverbindung mit Alkohol geht viel leichter als bei B, so dass der Zusatz von Kupfer nicht notwendig ist. Er ist gleichwohl zu empfehlen, weil dann weniger Nebenprodukte entstehen. Die Gasentwicklung beginnt dann schon bei schwachem Erwärmen und ist nach etwa ¼ Std. beendet, schon bevor der Siedepunkt des Alkohols erreicht ist. Nach beendeter Zersetzung wurde der Alkohol abdestilliert,

4) Ohne Kupferzusatz tritt auch nach mehrstündigem Kochen keine merkliche Zersetzung ein.

der Rückstand in Wasser gelöst, vom Kupfer abfiltriert und wie das Isomere B reduziert. Aus 6 g Nitronaphtylaminsulfosäure wurden so 3,06 g eines ziemlich stark graubraunen Produkts erhalten. Zur Reinigung wurde dieses in 9 cm³ Wasser unter Zusatz der zur Neutralisation eben nötigen Menge 2-n. Sodalösung (ca. 7 cm³) heiss gelöst und mit 4 g Zinkchlorid versetzt. Nach Stehen über Nacht im Kühlschrank wurde das auskristallisierte Zinksalz abgesaugt, mit Chlorzinklösung gewaschen (Filtrat F) und aus 10 cm³ kochendem Wasser umkristallisiert (Mutterlauge M), dann in 20 cm³ heissem Wasser wieder gelöst, mit etwas Tierkohle kurze Zeit gekocht, heiss filtriert und mit heissem Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde heiss mit Salzsäure angesäuert und die jetzt fast farblose Abscheidung nach dem Erkalten abgesaugt, gewaschen und getrocknet: K; 1,4 g. Filtrat F und Mutterlauge M wurden in gleicher Weise mit Tierkohle behandelt und in die freie Säure übergeführt. F lieferte 0,53 g und M 0,59 g.

Zum Vergleich mit reiner Naphtionsäure wurden die einzelnen Proben in die Natriumsalze übergeführt durch Lösen in der eben nötigen Menge heisser 2-n. Sodalösung. Beim Erkalten und längeren Stehen entsteht eine am Boden des Gefässes festsitzende Kristallisation in grossen Prismen von rhombischem Aussehen, genau wie bei reinem Natriumnaphtionat. Die Mutterlauge gibt auf Zusatz des gleichen Volumens gesättigter Kochsalzlösung nochmals eine geringe Kristallisation von gleichem Habitus. Die Fraktion M verhält sich genau wie K, während bei F die Kristallisation langsamer und in etwas kleineren Kristallen, auch etwas weniger vollständig erfolgt. Das auskristallisierte Natriumsalz aller drei Fraktionen zeigt gegenüber Diazoverbindungen genau das gleiche Verhalten wie reines Natriumnaphtionat. So entsteht z. B. mit diazotiertem p-Aminoacetanilid in Gegenwart von Natriumacetat ein bräunlichgelber Farbstoff, der sich in Wasser mit orange-gelber Farbe löst, die auf Filtrierpapier mit Essigsäure nach grauschwarz, mit Salzsäure nach violettblau umschlägt, genau wie beim Naphtionsäurefarbstoff. Auf Zusatz von wenig Kochsalzlösung zur heissen, verdünnten, wässrigen Lösung scheidet sich der Farbstoff in kleinen Nadelchen aus, bei allen Proben genau gleich.

Zusammenfassung.

Bei der Nitrierung der 2-Naphtylamin-8-sulfosäure nach DRP 57023 entstehen neben der bisher allein isolierten 6-Nitro-2-naphtylamin-8-sulfosäure in fast gleicher Menge die 5-Nitro- und in nur wenig geringerer Menge die 4-Nitro-2-naphtylamin-8-sulfosäure.

Technisch-Chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

117. Notiz über die β -Carboxy- γ -methylamino-buttersäure und den Methylamino-malonester

von E. Hardegger und H. Corrodi.

(28. III. 56.)

1951 erwähnte *F. C. Uhle* in einer kurzen Mitteilung¹⁾ ohne experimentelle Angaben die *Mannich*-Kondensation der Äthantricarbonsäure (I) zur β -Carboxy- γ -methylamino-buttersäure (II), den daraus hergestellten Diäthylester IIa und dessen Lactam, den N-Methyl-

¹⁾ *F. C. Uhle*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2402 (1951).