

V. Ueber das Verhalten von naphthionsaurem Kalium oder Natrium bei hoher Temperatur;

von *Demselben*.

Landshoff und Meyer¹⁾ haben gefunden, dass beim Erhitzen von naphthionsaurem Alkali auf 200—250° eine isomere, leicht lösliche Naphthylaminsulfosäure entsteht, die im Folgenden kurz als λ -Säure bezeichnet werden soll. Sie wiesen nach, dass der λ -Säure die Constitution einer 1-Naphtylamin-2-sulfosäure zukommt.

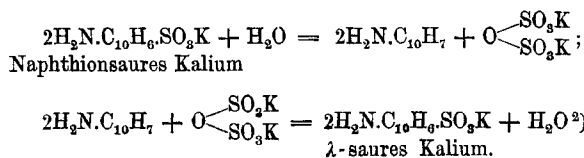
Man überzeugt sich sehr leicht davon, dass hier keineswegs eine directe glatte Umlagerung des Naphthionates in das stellungs-isomere Salz stattfindet. Erhitzt man nämlich gut getrocknetes Naphthionsalz im lose bedeckten Gefäss im Luftbade auf 220°, so entweicht neben *Ammoniak* viel schweflige Säure und das Salz ist in wenigen Stunden völlig verkohlt. Im Rückstande ist viel Glaubersalz enthalten; am Deckel des Gefässes findet man ein Sublimat, das zum grossen Theile aus α -Naphthylamin besteht, welches aber von einem Farbstoff begleitet wird. Dieser Farbstoff ist in Wasser und Säuren unlöslich, aber löslich in Alkohol mit schön rother, in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe.

Also auch hier findet, wie bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphthionsäure (vergl. die vorhergehende Abhandlung), zunächst eine *Abspaltung der Sulfogruppe* statt; unter geeigneten Umständen tritt dann von Neuem eine Sulfurirung ein, wobei sich allmählich grosse Mengen einer unter den obwaltenden Bedingungen beständigeren Isomeren, der λ -Säure, ansammeln können; daneben entstehen *Disulfosäuren*, *Ammoniak* und *Di-naphthylamin*. Erhitzt man nur bei 200° oder bei 180°, so kann man die Operation längere Zeit fortsetzen, ohne eine völlige Verkohlung befürchten zu müssen; das blaugrau gefärbte

¹⁾ Chemische Fabrik Grünau, D. R. P. 56 563 vom 18. Januar 1890; Friedländer, Fortschr. d. Theerfarbenfabrikation **2**, 269.

Reactionsproduct enthält aber dann noch sehr viel unverändertes Naphthionsalz. Viel besser verläuft die Reaction mit naphthionsaurem Kalium oder Natrium im Kohlensäurestrom und unter Anwendung eines Rührwerkes, indem sich dann viel weniger schweflige Säure und Farbstoff bildet. Abspaltung von α -Naphtylamin aber und die damit im Zusammenhange stehende Bildung von Naphtylamindisulfosäuren finden unter allen Umständen und bei Anwendung von absolut chemisch reinem Naphthionat statt; auch ist stets sehr reichlich *Ammoniak* nachzuweisen.

Da sich durch Zersetzung von Naphthionat immer etwas Wasser bilden muss, dürfte die Hauptreaction nach folgenden Gleichungen vor sich gehen:



Nach Versetzen der verdünnten Lösung des Reactionsproducts mit Salzsäure und Abfiltriren der unveränderten Naphthionsäure scheidet sich beim Sättigen der Mutterlauge mit Kochsalz die freie λ -Säure in Blättchen ab. 20 g dieser rohen λ -Säure wurden in 100 ccm heissem Wasser suspendirt, mit etwas über 5 g Calciumcarbonat versetzt und ohne Rücksicht auf die sich ausscheidenden Blätter von Kalksalz zur Trockne gedampft, wobei α -Naphtylamin entweicht. Das schliesslich bei 140° getrocknete Salz wurde mit 100 ccm kaltem ab-

²⁾ Bischoff (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1913) hat einen flüchtigen Versuch gemacht, α -Naphtylamin zwar nicht mit Kaliumpyrosulfat, aber mit Kaliumdisulfat zu sulfuriren, sich aber dabei mit dem Nachweis begnügt, dass Naphthionsäure entstanden war, ohne die Mutterlaugen zu untersuchen, in denen sich nach meinen Erfahrungen etwas λ -Säure befinden dürfte. Schon ein Reagirrohrversuch lehrt übrigens sofort, dass beim Erhitzen von α -Naphtylamin mit Kaliumpyrosulfat reichliche Mengen von *Ammoniumsulfat* auftreten.

solutem Alkohol ausgezogen, dann noch mit 100 ccm absolutem Alkohol $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die alkoholischen Extracte hinterliessen beim Abdestilliren 1,4 g Rückstand, der zum grossen Theile aus dem oben erwähnten wasserunlöslichen Farbstoff bestand. Der lösliche Theil des Rückstandes war naphthionsaures Calcium, was durch Ueberführung in das schön krystallisirende Naphthionsalz, $\text{H}_2\text{N.C}_{10}\text{H}_6.\text{SO}_3\text{Na} + 4\text{H}_2\text{O}$, nachgewiesen wurde.

Das mit Alkohol erschöpfte Kalksalz wurde noch zweimal mit je 100 ccm siedendem Methylalkohol ausgezogen, wobei 2,0 g in Lösung gingen.

Der unlöslichen Hauptmasse des Kalksalzes entzog eine Digestion mit 100 ccm kaltem Wasser fast nur Kochsalz. Der Rückstand wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei das schwer lösliche 1-naphtylamin-2-sulfosaure Calcium in grossen Prismen herauskommt, die wasserfrei sind.

0,3031 g verloren bei 140° nicht an Gewicht und gaben 0,0868 CaSO_4 .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N.SO}_3\text{Ca} = 241,6$	
Ca	8,27	8,43

Von diesem ganz reinen Salze wurden 7,7 g erhalten, indessen entspricht dies noch nicht dem Gesamtgehalt der angewendeten Rohsäure, da das 1-naphtylamin-2-sulfosaure Calcium schon in heissem Methylalkohol, namentlich aber in kaltem Wasser nicht ganz unlöslich ist.

Sämmtliche Laugen wurden daher vereinigt, auch der Rückstand von der Methylalkohol extraction (2,0 g) beigelegt und warm mit 10 ccm verdünnter Salzsäure (13 pC. HCl) gefällt. Aus der etwa ein Liter betragenden Flüssigkeit schieden sich beim längeren Stehen 4,5 g fast völlig reine λ -Säure in grossen, stahlblauen, flachen, schiefrhombischen Prismen ab. Die Mutterlauge, zur Trockne gedampft und mit wenig kaltem Wasser zur Entfernung der Disulfosäuren digerirt, hinterliess noch 2,4 g einer allerdings noch unreinen, aus Wasser in grünlichen Nadeln krystallisirenden λ -Säure.

Danach beträgt der Gehalt der rohen, in Blättchen krystallisirten λ -Säure an 1-Naphtylamin-2-sulfosäure 60—70 pC.

Das 1-naphtylamin-2-sulfosaure Calcium löst sich in 20 Theilen siedenden Wassers. Die Lösung giebt mit Diazonaphthionsäure und Natriumacetat ein röthliches Orange, das durch Säuren in Violett umschlägt.

Freie Säure. — Werden 5 g Kalksalz in 200 ccm heissem Wasser gelöst und mit 10 ccm verdünnter Salzsäure gefällt, so beginnt sofort eine Krystallisation. Die Säure kommt in mehrere Centimeter langen, durchsichtigen Spiessen heraus, welche leicht eine röthliche Farbe annehmen. Ausbeute 4,2 g. Die Säure krystallisirt wasserfrei; die grossen Krystalle schliessen aber leicht etwas Wasser mechanisch ein, das beim Erhitzen entweicht (Decrepitationswasser).

0,3040 g verloren bei 115° nur 0,0007 H₂O.

Dass die Säure auch Krystallwasser zu binden vermag, wie Cleve³⁾ auf Grund einer Analyse vermuthet, glaube ich nicht, da das Decrepitationswasser hier sehr leicht zu Täuschungen führen kann. Besonders günstige Bedingungen für die Aufnahme von Krystallwasser sind entschieden dann gegeben, wenn die Säure sich aus verdünnten Flüssigkeiten, durch die Anwesenheit von Disulfosäuren zunächst noch in Lösung gehalten, sehr langsam abscheidet. Aber die so in stahlblauen Prismen (siehe oben) erhaltene Säure enthielt ebenfalls nur etwas mechanisch eingeschlossenes Wasser; fein gepulvert und zwischen Filtrirpapier abgepresst, verlor sie bei 140° nicht mehr an Gewicht.

Die wässrige Lösung der 1-Naphtylamin-2-sulfosäure hat eine stark saure Reaction; nach der von Herrn Ebersbach ausgeführten Bestimmung der electrolytischen Leitfähigkeit

$$\kappa = 2,23$$

ist die Säure zehnmal so stark als die Naphthionsäure und überhaupt die stärkste aller isomeren α -Naphtylaminsulfosäuren (vergl. unten Abhandlung VIII).

Die Lösung der freien Säure giebt mit Eisenchlorid einen moosgrünen Niederschlag. Goldchlorid, zu der Lösung der

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3472.

Säure zugefügt, wird selbst in grosser Verdünnung sofort reducirt, wobei sich vorübergehend die bekannte schön blau durchscheinende Goldlösung bildet. Giebt man dagegen die Lösung der Säure tropfenweise in verdünnte Goldchloridlösung, so tritt eine vergängliche purpurrothe Färbung auf.

Eine nähere Untersuchung der 1-Naphtylamin-2-sulfosäure habe ich unterlassen, da Cleve auf diesem Gebiete publicirt und noch weitere Veröffentlichungen in Aussicht gestellt hat⁴⁾. Ich kann aber die Vermuthung nicht unterdrücken, dass Cleve die 1-Naphtylamin-2-sulfosäure bei seiner bisherigen Veröffentlichung noch nicht in ganz reinem Zustande in Händen gehabt hat, da er das Calciumsalz als „dünne, talkähnliche Schuppen“ beschreibt. In dieser für die chemische Reinheit wenige Garantien bietenden Form habe ich das reine Calciumsalz nie auftreten sehen. Wenn Cleve die 1-Naphtylamin-2-sulfosäure mit derselben Sorgfalt reinigt, welche seine früheren Arbeiten über Naphtalinderivate in so hohem Grade auszeichnet, wird er wahrscheinlich auch die Löslichkeit der freien Säure geringer finden, als er sie jetzt angegeben hat.

Zur Darstellung reiner 1-Naphtylamin-2-sulfosäure verfährt man am bequemsten folgendermassen. 40 g gebrannter Marmor werden mit einem halben Liter Wasser erhitzt, 250 g rohe Säure von Landshoff & Meyer (Grünau) eingetragen und unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, bis das in grossen Mengen entweichende Ammoniak vertrieben ist. Dann wird noch warm abgesaugt und das schwerlösliche Kalksalz mit zweimal 50 ccm kaltem Wasser nachgewaschen, sodann mit 300 ccm siedendem Alkohol extrahirt und mit zweimal 50 ccm Alkohol kalt nachgewaschen. Das so gereinigte Salz suspendirt man in einem Liter siedendem Wasser und kocht mit 70 g Kaliumdicarbonat und etwas Blutkohle, verdünnt noch mit 1½ Liter Wasser und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz sofort in fast absolut reiner Form in weissen

⁴⁾ a. a. O. S. 3477.

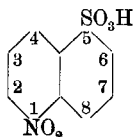
Rhomben und doppelkeulenförmigen Nadelbüscheln ab. Die Ausbeute beträgt etwa 150 g trocknes Salz; beim Eindampfen der Mutterlauge auf $\frac{1}{4}$ Liter werden noch 18 g ziemlich reines Kaliumsalz erhalten.

VI. Die isomeren Monosulfosäuren des α -Nitronaphtalins;

von *Hugo Erdmann* und *Carl Süvern*.

Bereits vor fünf Jahren¹⁾ wurde in diesen Annalen auf die grossen Lücken aufmerksam gemacht, welche gerade unsere Kenntniss der isomeren Nitronaphtalinsulfosäuren aufweist, und seit dieser Zeit hat sich in dieser Hinsicht wenig geändert. Die Nitrogruppe tritt in Naphtalinderivate fast immer nur in der α -Stellung ein. Das β -Nitronaphtalin selbst ist ein nur sehr schwer zugänglicher und ganz oberflächlich untersuchter Körper²⁾; von den sieben Sulfosäuren des β -Nitronaphtalins ist noch nicht eine einzige bekannt. Somit konnten vor der Hand nur die Sulfosäuren des α -Nitronaphtalins Gegenstand der Untersuchung werden.

Von den drei α -Sulfosäuren des α -Nitronaphtalins wurde das 1-5-Derivat



zuerst näher beschrieben³⁾. Auch das 1-4-Derivat, welches bei der Reduction Naphthionsäure liefert, ist einstweilen von Cleve⁴⁾, wenngleich in sehr geringer Menge, isolirt worden.

¹⁾ Erdmann, diese Annalen **247**, 311.

²⁾ Lellmann und Remy, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 236; **20**, 891; Sandmeyer, daselbst **20**, 1496.

³⁾ Diese Annalen **247**, 311, wo die frühere Literatur angegeben ist.

⁴⁾ Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akad. Förhandlingar 1889, Heft **9**, 537.