

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Über einige Nitroderivate des Naphtalins

Schreiber, Wilhelm

Karlsruhe, 1895

Dinitro- β -naphtol- α -sulfosäure

[urn:nbn:de:bsz:31-275762](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-275762)

Dinitro- β -naphtol- α -sulfosäure.

Diese Dinitro- β -naphtol- α -sulfosäure ist als Farbstoff bekannt unter dem Namen Croceingelb. Derselbe wird jedoch nicht mehr angewandt, da die Ausfärbung im Vergleich zu Naphtolgelb S sehr schwach und ohne Feuer ist.

Ich stellte die Dinitro- β -naphtol- α -sulfosäure her durch Nitriren von β -Naphtol- α -monosulfosäure. Diese letztere wurde nach der Bayerschen Methode dargestellt: 1 Teil trockenes, fein gemahlene β -Naphtol wird in 2 Teile konzentrierte, etwas vorgewärmte Schwefelsäure von 66° Bé eingetragen. Bei grösseren Quantitäten erhitzt sich die Mischung von selbst. Die Sulfurierung wird am besten bei 50—60° vorgenommen. Das β -Naphtol geht schnell in das Gemenge der Sulfosäuren über; hierauf giesst man in Wasser und scheidet mit Kalkmilch die überschüssige Schwefelsäure als Gyps ab. Die Kalksalze der beiden Sulfosäuren bleiben in Lösung und werden durch Soda in die Natriumsalze übergeführt. Hierbei wird ein Gemenge der sauren Natronsalze der beiden Säuren von der Formel $C_{10}H_6(OH)SO_3Na$ erhalten, welches sich nach verschiedenen Methoden in die Salze der beiden Monosulfosäuren zerlegen lässt. Als gute Methode, um die Säuren in reinem Zustande zu erhalten, hat sich die Trennung durch Alkohol erwiesen, welche auf der Unlöslichkeit des neutralen Natronsalzes der β -Naphtol- β -sulfosäure beruht. Zu dem Zwecke der Trennung versetzt man die Lösung mit so viel Natronlauge, dass gerade das neutrale Salz entsteht und dampft dann zur Trockene ein. Das erhaltene Gemenge der neutralen Salze wird sodann mit 3—4 Teilen Alkohol (90%) gekocht und heiss filtrirt. Dabei geht das neutrale Natronsalz der β -Naphtol- α -sulfosäure in Lösung, während

das neutrale Salz der β -Sulfosäure ungelöst bleibt. Aus der alkoholischen Lösung der β -Naphthol- α -sulfosäure scheidet sich das neutrale Salz in grossen Krystallen ab, die 2 Moleküle Krystallwasser enthalten.

Das Nitriren dieser Naphthol-Sulfosäure wurde nach folgender Vorschrift ausgeführt (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. D.R.-P. Nr. 18027): 10 kg krystallisirte α -Monosulfosäure des β -Naphthols werden in 20 kg Wasser gelöst, und nachdem durch Kochen der in den Krystallen vorhandene Spiritus verdampft ist, bei 40—50° C. 15 kg Salpetersäure von c. 50% zugesetzt. Nach mehrtägigem Stehen bei 30—40° hat sich die Nitrirung vollzogen. Die Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Kali neutralisirt, wobei sich das Kalisalz des Farbstoffes als gelbes Krystallmehl abscheidet. Es wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Die Darstellung der Nitrosäure nach dieser Methode ergab eine sehr schlechte Ausbeute, so dass ich den Versuch machte, die Säure aus β -Naphthylamin darzustellen. Wenn auch die Methode, die ich jetzt näher beschreiben werde, keine sehr gute Ausbeute lieferte, so war diese doch immerhin erheblich grösser als die aus β -Naphthol erhaltene.

β -Naphthylamin wurde mit dem drei bis drei und ein halbfachen seines Gewichtes mit gewöhnlicher Schwefelsäure in dem Ölbade auf 105° erhitzt. Geht man höher als 105°, so erhält man mehr β -Naphthylamin- β -Sulfosäure. Das Ende der Sulfirung zeigt gewöhnlich ein Erstarren der ganzen Masse an; man kann es jedoch auch daran erkennen, dass eine Probe sich in Alkalien vollständig lösen muss. Ist die Reaktion beendet, so giesst man das Ganze in Wasser und rührt, im Falle, dass die Masse erstarrt ist, gut durch. Es

fällt hierbei ein Gemenge von β -Naphtylamin- α -sulfosäure und β -Naphtylamin- β -sulfosäure aus. Das abkolirte Gemenge wird wieder mit Wasser ausgewaschen, nochmals kollirt und in der gerade nötigen Menge Natronlauge gelöst. Von dem sich hierbei ausscheidenden unangegriffenen β -Naphtylamin und ausfallendem Eisen wird kalt abfiltrirt und das Filtrat, welches jetzt nur die Natronsalze der α - und β -Sulfosäuren enthält, bis zur Trockene eingedampft.

Zur Trennung der α - und β -Sulfosäure wurde die von Dahl angegebene Methode benutzt ¹⁾. Man kocht das Gemenge der Natriumsalze mit sechs bis sieben Teilen 90-prozentigem Alkohol eine Stunde lang am Rückflusskühler. Der unlösliche Rückstand besteht aus dem Natriumsalz der α -sulfosäure. Hat man vorher das Gemenge der Säuren nicht gut ausgewaschen, so enthält der Rückstand auch noch schwefelsaures Natron. Der Rückstand wurde nun getrocknet, in heissem Wasser gelöst und mit konzentrierter Salzsäure versetzt, worauf die β -Naphtylamin- α -sulfosäure in schönen Kryställchen ausfiel. Dieselbe wurde abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Das Natron der β -Naphtylamin- β -sulfosäure ist im Alkohol gelöst.

Um nun die β -Naphtylamin-sulfosäure in eine β -Naphtol-sulfosäure überzuführen, wurde dieselbe diazotirt, und wurden zu diesem Zwecke 220 gr der β -Naphtylamin- α -sulfosäure mit Wasser übergossen und so viel Ammoniak zugesetzt, dass eben Lösung der Säure eintrat. Sodann wurde die Säure mit verdünnter Schwefelsäure wieder frisch gefällt, um sie möglichst fein verteilt zu haben, und ein Überschuss an freier Schwefelsäure zugesetzt, der unbedingt erforderlich ist.

¹⁾ Dahl & Co. Ber. 18, 9 c.

Unter guter Kühlung und fortwährendem Umrühren wurde dann eine Lösung von 70 gr Natriumnitrit in Wasser zugegeben und dann einige Stunden sich selbst überlassen. Darauf wurde abfiltrirt und mit Wasser gewaschen.

Es zeigte sich nun, dass, wenn man die so erhaltene Diazoverbindung der β -Naphtylamin- α -sulfosäure statt mit Wasser mit verdünnter Salpetersäure kochte, einmal die Naphtylamin-sulfosäure in Naphtol-sulfosäure überging, gleichzeitig aber auch Wasserstoffe des Naphtalins, und zwar, wie sich später zeigen wird, 2 Wasserstoffe durch Nitrogruppen ersetzt werden.

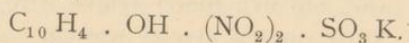
Als günstigstes Mischungsverhältnis für die verdünnte Salpetersäure hat sich durch die Versuche erwiesen 1 Teil konzentrierte Salpetersäure und 4 Teil Wasser. Nimmt man mehr Wasser, so ist die Ausbeute an Dinitronaphtol-sulfosäure geringer. Nimmt man mehr Salpetersäure, so krystallisirt beim Ausfüllen mit Kalihydrat salpetersaures Kalium mit aus.

Die Diazoverbindung wurde also in der gerade zur Zerstörung hinreichenden Menge kochender Salpetersäure (1:4) eingetragen und nach Aufhören der Stickstoffentwicklung festes Kalihydrat in die Lösung geworfen. Mit einer Lösung von Kalihydrat ist die Ausbeute geringer, da das ausfallende dinitro- β -naphtolsulfosaure Kalium in Wasser leicht löslich ist. Es wurde nun abfiltrirt und das auf dem Filter befindliche rote Krystallpulver zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so kleine rote Krystalle, die in kaltem Wasser nicht mehr so leicht löslich sind.

Beim Trocknen im Trockenschrank auf 100° verloren diese Krystalle ihre rote Farbe und wurden gelb. Vorgenommene Wägungen ergaben, dass die roten

Krystalle zwei Moleküle Krystallwasser enthalten, die gelben dagegen nicht.

Es wurden nun, um zu prüfen, ob der erhaltene Körper auch thatsächlich dinitronaphtolsulfosaures Kalium sei, eine Reihe Kaliumbestimmungen ausgeführt, welche dadurch erschwert wurden, dass der Körper bei dem Veraschen in der Platinschale mit oder ohne Schwefelsäure sich zu einem grossen Wulst aufblähte und hierdurch leicht Verluste eintraten. Der Durchschnitt der Analysen ergab jedoch mit Sicherheit die Zusammensetzung:

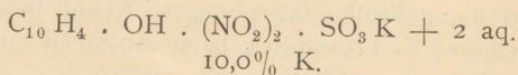


Das Ergebnis der am genauesten stimmenden Analyse lasse ich hier folgen:

1,014 gr Substanz lieferten

0,226 gr $K_2SO_4 = 0,1013$ gr K.

Berechnet für:



10,0% K.

Gefunden: 9,99% K.

Um nun zu sehen, ob die β -Naphtylamin- β -sulfosäure sich bei dem Diazotiren und Kochen der Diazoverbindung mit Salpetersäure (1:4) ebenso verhielte, wie die α -Sulfosäure, wurde der Alkohol der oben erhaltenen alkoholischen Lösung des Natronsalzes der β -Sulfosäure abdestillirt, das getrocknete Natronsalz in heissem Wasser gelöst und durch Füllen mit konzentrierter Salzsäure die β -Naphtylamin- β -Sulfosäure in silberglänzenden Krystallplättchen erhalten. Die abfiltrirte, gewaschene und getrocknete Säure wurde darauf genau so behandelt, wie die α -Sulfosäure und man bekam ebenfalls:

Dinitro- β -Naphtol- β -sulfosaures Kalium, welches auch kleine rote Krystallblättchen bildet. Die Farbe der-

selben ist etwas dunkler als die des dinitro- β -Naphtol- α -sulfosauren Kaliums.

Um nun die Stellung der beiden Nitrogruppen in der Dinitro- β -Naphtol- α -sulfosäure zu ermitteln, war es offenbar nötig, zu einem bekannten Naphtylendiamin zu gelangen.

Es wurde zu diesem Zwecke zunächst versucht, die Sulfogruppe durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure abzuspalten. Es gelang jedoch weder auf diese Weise noch durch Behandeln mit Natriumamalgam.

Da diese Versuche also fehlschlagen, wurde zunächst aus der Dinitrosulfosäure eine Diamidosulfosäure dargestellt. Das dinitronaphtolsulfosaure Kalium wurde in eine Lösung von Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure, der etwas festes Zinn zugesetzt war, eingetragen und dann zum Kochen erhitzt, bis sich alles gelöst hatte. Beim Erkalten fielen feine weisse Nadelchen aus. Es wurde daher heiss filtrirt und abgekühlt. Die Krystalle erwiesen sich bei dem Versetzen einer gut gewaschenen Probe mit Schwefelwasserstoff als Zinn-doppelsalz, wesshalb die ganze Masse heiss gelöst, etwas angesäuert und mit Schwefelwasserstoff gefällt wurde. Darauf wurde heiss filtrirt und das Filtrat abgekühlt. Es fielen kleine weisse Nadelchen aus, welche abfiltrirt und gewaschen wurden.

Für die Zusammensetzung dieser Krystalle lagen nun vier Möglichkeiten vor. Es konnte sich bei der Reduktion eine Nitrogruppe abgespalten haben, und man konnte daher eine Amidooxynaphtylensulfosäure, respektive deren salzsaures Salz erwarten; oder aber, es wurden beide Nitrogruppen in Amidogruppen reduziert, dann hatte man eine Diamidooxynaphtylensulfosäure, respektive deren salzsaures Salz vor sich.

Um festzustellen, welcher dieser 4 Körper vorlag,

wurde eine Stickstoffbestimmung der Krystalle ausgeführt, welche ergab, dass dieselben die freie Diamidooxynaphtylensulfosäure waren.

Es enthält nämlich an Stickstoff:

Amidooxynaphtylensulfosäure	5,8% N.,
deren salzsaures Salz	5,0% »
Diamidooxynaphtylensulfosäure	11,0% »
deren salzsaures Salz	9,7% »

Die Analyse ergab:

0,203 gr Substanz lieferten 20,5 ccm N bei 17,5° und 760 mm Barometerstand.

Gefunden: 11,6%.

Mithin hat man in den erhaltenen Krystallen die Diamidooxynaphtylensulfosäure vor sich.

Es wurde nun wiederum vergeblich versucht, die Sulfogruppe abzuspalten. Bei dem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohr verharzte der Körper vollständig.

Das bei der Behandlung der Diamidooxynaphtylensulfosäure mit Natriumamalgam in saurer Lösung frei werdende Diamidooxynaphtylen oxydirte sich sofort.

Bei diesen negativen Resultaten wurde die Absicht, zu einem Naphtylendiamin zu gelangen, aufgegeben und versucht, aus den Farbenreaktionen der Diamidooxynaphtylensulfosäure und denen eines Diamidonaphtols, auf dessen Darstellung ich sogleich näher eingehen werde, einen Schluss auf die Konstitution der Diamidooxynaphtylensulfosäure zu ziehen.

Um Diamidonaphtol zu erhalten, wurde zuerst nach der Vorschrift von Graebe und Drews ¹⁾ Dinitronaphtol dargestellt.

50 gr β -Naphtylamin wurden unter Zusatz von

¹⁾ Graebe & Drews. Ber. 17, 1170.

30—50 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 in einem Liter heissem Wasser gelöst und nach dem Abkühlen auf 30—40° mit einem Gemisch von 100 gr konzentrierter Schwefelsäure und 1 Liter Wasser versetzt, und dann die Flüssigkeit, in der das schwefelsaure Salz suspendirt ist, bis auf 3 Liter verdünnt. Nach dem Abkühlen auf etwa 15° wurden 25 gr Natriumnitrit gelöst zugegeben. Nach kürzester Zeit tritt vollständig klare Lösung ein. Die Flüssigkeit wird nun mit 400 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,35 gekocht. Unter lebhafter Gasentwicklung scheidet sich aus der Lösung Dinitronaphtol in grosser Menge ab. Zur Reinigung wird dasselbe in verdünnter Kalilauge gelöst und beim Abkühlen scheidet sich das Kalisalz in gelben Nadeln ab. Dasselbe wird mit Säure zersetzt und auf diese Weise reines Dinitronaphtol vom Schmelzpunkte 149° erhalten.

Das Dinitronaphtol wurde nun, um es in Diamidonaphtol überzuführen, in eine Lösung von Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure, welcher noch etwas Zinn zugesetzt war, eingetragen und gekocht, bis Lösung erfolgt war. Es schied sich beim Erkalten ein Zinn-doppelsalz des Diamidonaphtols ab, das durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Das heisse Filtrat schied beim Erkalten feine weisse Nadelchen von Diamidonaphtol aus.

Ich werde nun die charakteristischen Farbenreaktionen, welche sowohl die Diamidooxynaphtylensulfosäure oder, wie man sie nennen kann, die Diamidonaphtolsulfosäure als auch das Diamidonaphtol Oxydationsmitteln gegenüber zeigen, nebeneinander anführen:

Die Lösung der Diamidonaphtolsulfosäure wird mit Eisenchlorid blauviolett und bleibt klar. Nach dem Kochen tritt ein Niederschlag auf, die Lösung wird

braunviolett. Die Lösung des Dinitronaphtols wird mit Eisenchlorid rotviolett. Es entsteht ein Niederschlag, welcher aus langen, feinen, rotvioletten Nadelchen besteht. Nach dem Kochen geht der Niederschlag in Lösung und kommt beim Abkühlen nicht wieder. Die Lösung wird braunrot.

Mit Ammoniak wird die Lösung der Diamidonaphtolsulfosäure braunrot ohne Bildung eines Niederschlages, die Lösung des Dinitronaphtols gelbrot ohne Bildung eines Niederschlages.

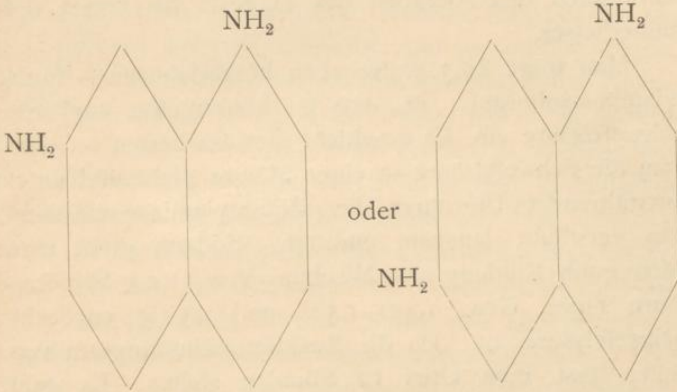
Mit doppelkohlensaurem Natron wird die Lösung der Diamidonaphtolsulfosäure violett mit einem Stich in das Rötliche und allmählich tritt ein Niederschlag auf. Dieselben Reaktionen zeigt eine Lösung des Diamidonaphtols.

Die Lösung sowohl der Diamidonaphtolsulfosäure als auch des Diamidonaphtols verhält sich gegen doppelchromsaurer Kalium in der Kälte und Wärme ebenso wie gegen Eisenchlorid.

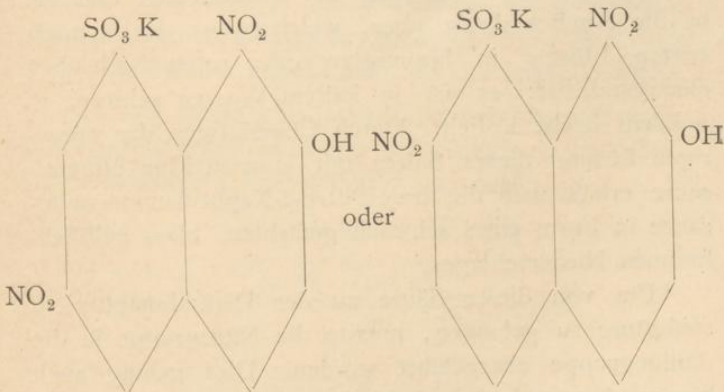
Chlorkalk schliesslich ruft in der Lösung der Diamidonaphtolsulfosäure blauviolette Färbung hervor. Es tritt auch nach dem Aufkochen kein Niederschlag ein. Die Lösung von Diamidonaphtol wird in der Kälte mit Chlorkalk rotviolett; es tritt ein Niederschlag auf, der nach dem Aufkochen verschwindet.

Aus diesen Übereinstimmungen in den Farbenreaktionen kann man wohl mit Recht den Schluss ziehen, dass sich die beiden Nitrogruppen in der Diamidonaphtolsulfosäure an derselben Stelle befinden, wie in dem Diamidonaphtol. Die Konstitution des Diamidonaphtols ist nun noch nicht ganz sicher festgestellt worden. Bestimmt tritt die zweite Nitrogruppe in die β -Stellung, so dass es sich nur um 1,6 oder 1,7 Dia-

midonaphtol handelt. Es kann daher folgende 2 Formeln haben:



Demnach kommt dem Dinitro- β -Naphthol- α -sulfosaurem Kalium eine der beiden folgenden Konstitutionsformeln zu:



Sicher aber tritt die eine Nitrogruppe in die α -Stellung, die andere in die β -Stellung.