

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Über einige Nitroderivate des Naphtalins

Schreiber, Wilhelm

Karlsruhe, 1895

Nitro- α_1 -Naphtylamin- β_2 -sulfosäure

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

Experimenteller Teil.

Nitro- α_1 -Naphthylamin- β_1 -sulfosäure.

Die Nitro- α_1 -Naphthylamin- β_1 -sulfosäure wird dargestellt nach dem D. R.-P. Nr. 70890 von Leopold Cassella in Frankfurt a. M.:

24,6 kg α_1 -Naphthylamin- β_1 -sulfosäure werden in 120 kg Schwefelsäure gelöst und bei einer Temperatur, die zweckmässig 15° C. nicht übersteigt, 15 kg Salpeterschwefelsäure, enthaltend 6,3 kg Salpetersäure, hinzugeben. Das Gemisch wird nach einigen Stunden in circa 1000 Liter Wasser eingetragen, wobei sich die Nitro- α_1 -Naphthylamin- β_1 -sulfosäure in Form gelber Flocken abscheidet.

Angewandt wurde die von Cassella bezogene Säure, dieselbe ist schwer löslich in Wasser, sie liefert eine gleichfalls sehr schwer lösliche, gelb gefärbte Diazoverbindung. Das Natronsalz krystallisirt in gelben Blättchen, die in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem etwas schwerer löslich sind. Es entsteht, wenn man die wässrige Lösung der Nitrosäure mit gesättigter Kochsalzlösung versetzt. Leicht löslich ist die Nitrosäure in heissem Wasser, in Ammoniak und in heisser Sodalösung.

Von Salzen der Nitrosäure seien noch erwähnt das Ammoniaksalz, welches aus feinen, gelblichen Nadelchen besteht, die sich in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser leicht lösen. Versetzt man die wässrige Lösung des Natron- oder Ammoniaksalzes mit konzen-

trierter Salzsäure, so scheidet sich die freie Nitrosäure in Form von feinen weissen Nadelchen aus, die sich in heissem Wasser leichter als in kaltem lösen.

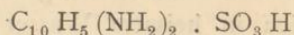
Zum Zwecke der Reduktion dieser Nitro- α_1 -naphtylamin- β_1 -sulfosäure wurde dieselbe in eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür, in welche noch etwas Zinn gegeben wurde, eingetragen und gekocht, bis sie vollständig in Lösung gegangen war. Nachdem von dem Zinn abgegossen und die Lösung erkaltet war, hatte sich eine aus weissen Nadelchen bestehende Krystallmasse abgeschieden, welche abfiltrirt und mit Salzsäure gewaschen wurde. Dieselbe war in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und erwies sich beim Versetzen einer Probe mit Schwefelwasserstoff als Zinn-doppelsalz von voraussichtlich einer Diamidonaphtylensulfosäure.

Um das Zinn zu entfernen, wurde die Krystallmasse in heissem Wasser gelöst, etwas mit Salzsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt. Sodann wurde die Lösung heiss filtrirt und erkalten lassen.

Hierbei schieden sich wiederum feine, weisse Nadelchen ab, welche voraussichtlich die freie Diamidonaphtylensulfosäure waren. Die Krystalle sind in heissem Wasser leicht, in kaltem nicht, oder nur schwer löslich. Um festzustellen, ob die Diamidonaphtylensulfosäure vorliege, wurde eine Stickstoffbestimmung der Krystalle vorgenommen, welche ergab:

0,2 gr Substanz lieferten 20,5 ccm N bei 17° und 759,5 mm Barometerstand.

Berechnet für:



$$\text{N} = 11,76\%$$

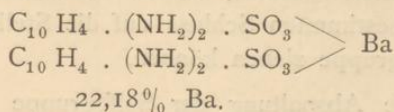
$$\text{Gefunden: N} = 11,88\%$$

Es wurden nun von dieser Diaminsulfosäure noch einige Salze dargestellt. Das Ammoniaksalz ist in Wasser leicht löslich. Es entsteht, wenn man die Säure in Ammoniak löst. Das salzsaure Salz bildet sternförmig gruppierte Nadelchen. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und entsteht, wenn man die wässrige Lösung der Säure mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Das schwefelsaure Salz besteht aus feinen, weissen Nadelchen, die in kaltem Wasser unlöslich, in heissem etwas löslich sind. In schwefelsaurer Lösung ist das Salz leichter löslich. Es entsteht beim Versetzen der wässrigen Lösung der Säure mit konzentrierter Schwefelsäure. Versetzt man die wässrige Lösung der Diamidosulfosäure mit Barytwasser, so scheiden sich nach einiger Zeit feine, weisse, schwach violett gefärbte Nadelchen ab, das Barytsalz der Säure. Es wurde nun eine Analyse des Barytsalzes der Diamidonaphtylensulfosäure vorgenommen, welche ergab:

I. 0,3562 gr Substanz ergaben 0,1299 gr Ba
 $\text{SO}_4 = 0,07638$ gr. Ba;

II. 0,154 gr Substanz ergaben 0,0578 gr Ba
 $\text{SO}_4 = 0,034$ gr. Ba.

Berechnet für:

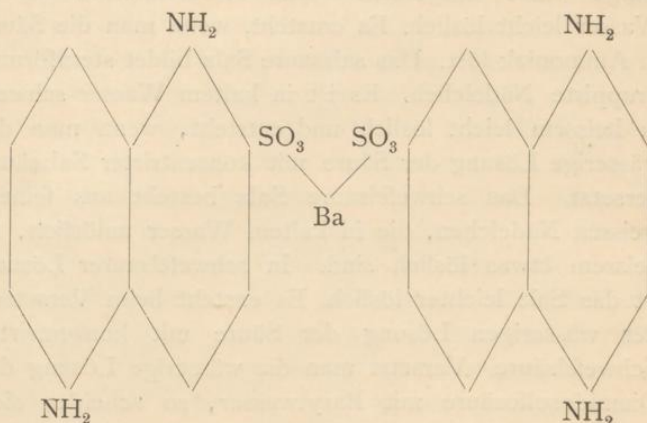


Gefunden:

I. $21,44\%$ Ba;

II. $22,08\%$ Ba.

Seine Konstitutionsformel ist folgende:



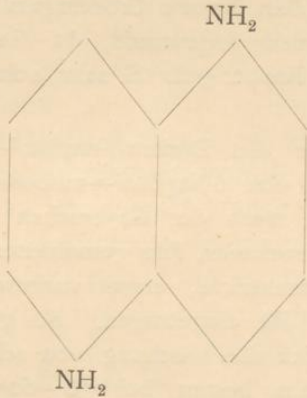
Die Diamidonaphthylensulfosäure zeigte mit Oxydationsmitteln folgende charakteristische Farbenreaktionen:

Mit Eisenchlorid wurde in der Kälte eine braune, in der Wärme eine braunviolette Färbung erzeugt, mit doppelchromsaurem Kalium eine braunschwarze Färbung.

Wenn man nun, wie schon in der Einleitung erwähnt, die Sulfogruppe aus der Diamidonaphthylensulfosäure eliminieren könnte, würde man zu einem Naphtylendiamin kommen, welche alle bekannt sind, und so einen bestimmten Schluss auf die Stellung der zweiten Amidogruppe ziehen können.

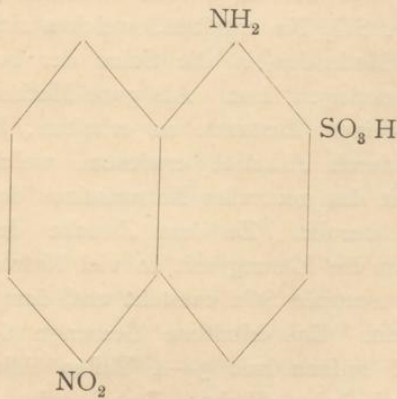
Die Abspaltung der Sulfogruppe lässt sich nun durch Erhitzen der Diamidonaphthylensulfosäure im geschlossenen Rohr mit verdünnter Mineralsäure erreichen. Hierbei entsteht das in überschüssiger Salzsäure schwer lösliche salzsaure Salz einer Base, die durch Zusatz von Natronlauge in Freiheit gesetzt werden kann. Dieselbe

erwies sich identisch mit dem durch Reduktion von $C_{10}H_6(NO_2)_2$ erhaltenen Naphtylendiamin 1,5¹⁾.



Sie zeigte den Schmelzpunkt $189,5^{\circ}$ und gab folgende charakteristische Farbenreaktion mit Eisenchlorid. Zuerst entstand eine blaue Färbung, dann trat ein Niederschlag auf.

Hieraus folgt, dass die Nitro- α_1 -Naphtylamin- β_1 -sulfosäure folgende Konstitution hat:



¹⁾ Aguiar, Ber. 7, 306, Erdmann. An. 247, 360.