

558. P. T. Cleve: Ueber $\alpha_1\beta_1$ -Amidonaphthalinsulfonsäure und ihre Derivate.

(Eingegangen am 4. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nacheinem den HHrn. Landshoff und Meyer patentirten Verfahren¹⁾ bilden sich die Alkalosalze einer neuen Amidonaphthalinsulfonsäure, wenn man die Salze der Naphthionsäure bis 200° oder 250° erhitzt. Das Rohmaterial wurde von der Fabrik Grünau bezogen und war ein grauliches Pulver von unreinem Natriumsalz. Das Natriumsalz wurde durch Umkristallisiren leicht rein erhalten. Die Säure dieses Salzes enthält die Amidogruppe in α -Stellung, weil sie, wie die Patentbesitzer angeben, α -Naphtylamin giebt. Die Sulfongruppe nimmt die benachbarte β -Stellung ein, weil die Säure zu Dichlornaphthalin transformirt, das bei 34° schmelzende und in rhombischen Tafeln krystallisirende 1:2-Dichlornaphthalin giebt.

Die Säure, $C_{10}H_6NH_2SO_3H$, bildet glänzende, wasserfreie Nadeln in einer Länge von mehreren Millimetern. Bei langsamem Kristallisiren wurden kleine, messbare Krystalle erhalten, welche nach Herrn C. Morton rhombisch krystallisiren.

$$a : b : c = 0.79401 : 1 : 0.36429$$

Combination: ∞ P; ∞ P ∞ ; P.

Die Säure ist leichter löslich als ihre Isomeren. Sie erfordert zur Lösung etwa 34 Theile kochendes und 225 Theile kaltes Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	54.07	53.81 pCt.
H	4.41	4.04 »
N	6.36	6.28 »
S	14.54	14.35 »

Es scheint, als ob die Säure auch wasserhaltig krystallisiren kann. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisierten einmal dünne, mehrere Centimeter lange Nadeln, die $1/2$ Mol. Wasser enthielten.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_6NH_2SO_3K$. Dünne, platte Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

	Gefunden	Berechnet
K	14.87	14.93 pCt.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_6NH_2SO_3Na$, kleine, glänzende Schuppen, die sich in etwa 10 Theilen kochendem und 60 Theilen kaltem Wasser lösen.

	Gefunden	Berechnet
Na	9.31	9.39 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 682. D. R. P. 56563.

Das Ammoniumsalz, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$. Leichtlösliche, dünne Krystalschuppen.

	Gefunden	Berechnet
N	11.93	11.66 pCt.

Das Silbersalz, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Ag}$. Weisses, schwerlöslicher, krystallinischer Niederschlag.

	Gefunden	Berechnet
Ag	32.35	32.67 pCt.

Das Magnesiumsalz, $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\text{Mg} + 8\text{H}_2\text{O}$. Leicht lösliche, glimmerähnliche Tafeln.

	Gefunden	Berechnet
Mg	3.73	3.92 pCt.
H_2O	23.33	23.53 »

Das Calciumsalz, $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\text{Ca}$, ist schwer löslich und bildet dünne, talkähnliche Schuppen.

	Gefunden	Berechnet
Ca	8.25	8.26 pCt.

Das Baryumsalz, $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$. Schwerlösliche, dünne Schuppen.

	Gefunden	Berechnet
Ba	22.73	22.87 pCt.
H_2O	3.18	3.00 »

Das Bleisalz, $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$. Schwerlösliche, glimmerähnliche Schuppen.

	Gefunden	Berechnet
Pb	30.51	30.94 pCt.
H_2O	2.62	2.69 »

Das Zinksalz, $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\text{Zn} + 5\text{H}_2\text{O}$. Leicht lösliche, dünne Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
Zn	10.99	10.85 pCt.
H_2O	14.83	15.02 »

Das Mangansalz, $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\text{Mn} + \text{H}_2\text{O}$. Sehr kleine, ziemlich leicht lösliche, quadratische Tafeln.

	Gefunden	Berechnet
Mn	10.42	10.46 pCt.
H_2O	3.28	3.49 »

1:2-Acetyl amidosulfonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NHCOCH}_3)\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$.

Erhitzt man die Säure mit Acetanhydrid, so bekommt man ein gelbliches Krystallpulver, welches sich in Wasser sehr leicht löst. Die Lösung setzt bei freiwilligem Abdampfen kleine, glänzende Nadeln

ab, welche bei 150° 1 Molekül Wasser verlieren. (Gefunden 6.63, Berechnet 6.36 pCt.) Die wasserfreie Verbindung gab

	Gefunden	Berechnet
C	54.27	54.34 pCt.
H	5.57	4.15 »
S	12.32	12.08 »

1 : 2 - Diazosulfonsäure, $C_{10}H_6N_2SO_3$.

Vermischt man eine eisgekühlte Lösung von 4 Theilen Natriumsalz und 1 Theil Kaliumnitrit in 100 Theilen Wasser geschwind mit einer gekühlten Mischung von 5 Theilen Salzsäure und 30 Theilen Wasser, so erhält man sogleich die Verbindung als ein grünliches, krystallinisches Pulver

	Gefunden	Berechnet
N	11.34	11.97 pCt.

1 : 2 - Hydrazinsulfonsäure, $C_{10}H_6 \cdot N_2H_3 \cdot SO_3H$.

Die Diazosäure mit einer Lösung berechneter Mengen von Zinnchlorür in Salzsäure übergossen, verwandelt sich bald in ein weisses, seideglänzendes Pulver der Hydrazinsulfonsäure. Die Säure wird in Ammoniak gelöst und die Lösung heiss mit Salzsäure gefällt. Die Säure scheidet sich sogleich als glimmerähnliche Blättchen ab.

	Gefunden	Berechnet
C	50.37	50.42 pCt.
H	4.50	4.20 »
N	11.54	11.76 »
S	13.41	13.44 »

Die Salze der Säure sind leichter löslich als die Salze der Amidosäure. Das Natriumsalz bildet kleine, schlecht ausgebildete, leicht lösliche Krystalle. Das Baryumsalz bildet kleine kugelförmige Aggregate.

1 : 2 - Chlorsulfonsäure, $C_{10}H_6ClSO_3H$.

Wenn man die Diazosäure in eine kochende Lösung von Kupferchlorür in conc. Salzsäure einträgt, erhält man nach beendigter Reaction beim Erkalten der Lösung dünne, glimmerähnliche Schuppen. Die Säure scheidet sich sehr vollständig und fast rein aus. Die abgesaugte Säure löst sich leicht in heissem Wasser und krystallisiert beim Erkalten in silberglänzenden Blättern aus.

Das Chlorid, $C_{10}H_6ClSO_2Cl$, krystallisiert aus Benzol in glänzenden Nadeln, die bei 80° schmelzen und in Aether, Benzol und Eisessig sehr löslich sind.

	Gefunden	Berechnet
Cl	27.28	27.17 pCt.
S	12.21	12.27 »

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_6ClSO_3K$. Dünne, in kaltem Wasser schwer lösliche Blätter.

	Gefunden	Berechnet
K	13.81	13.94 pCt.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_6ClSO_3Na + 4H_2O$, ist dem Kaliumsalz ähnlich.

	Gefunden	Berechnet
Na	6.79	6.83 pCt.
H_2O	21.50	21.40 »

Das Silbersalz ist wasserfrei und bildet kleine, diamantglänzende Krystalle, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Ca + H_2O$. Kleine, fettglänzende Schuppen.

	Gefunden	Berechnet
Ca	7.39	7.39 pCt.
H_2O	3.33	3.40 »

Das Baryumsalz ist sehr schwer löslich und bildet dünne, kleine Schuppen.

Der Aethyläther, $C_{10}H_6ClSO_3 \cdot C_2H_5$, aus dem Silbersalz mit Aethyljodid dargestellt, bildet feine, farblose Krystallnadeln, leicht löslich in kochendem Alkohol. Schmp. 104°.

	Gefunden	Berechnet
C	53.43	53.25 pCt.
H	4.26	4.07 »

Das Amid, $C_{10}H_6ClSO_2NH_2$. Bei der Behandlung des Chlorids mit Ammoniak erhält man ein weisses, krystallinisches Pulver, das in Alkohol sehr schwer löslich ist. Es schmilzt noch nicht bei 250°.

	Gefunden	Berechnet
N	6.10	5.80 pCt.

1: 2 - Dichlornaphthalin, $C_{10}H_6Cl_2$.

Das Kaliumsalz der Chlorsulfinsäure wurde mit überschüssigem Phosphorpentachlorid erhitzt und destillirt. Das mit Wasser behandelte Destillat wurde durch Destilliren im Dampfstrom gereinigt und aus Alkohol krystallisiert. Das Dichlornaphthalin krystallisierte in grossen, rhombischen Tafeln, die bei 34° schmolzen.

	Gefunden	Berechnet
Cl	36.16	35.84 pCt.

1 : 2-Naphtolsulfonsäure, $C_{10}H_6 \cdot OH \cdot SO_3H$.

Wenn man die Diazosäure in kochende verdünnte Schwefelsäure einträgt, so erhält man eine blaue Lösung, welche mit Baryt neutralisiert wurde. Die gelbliche Lösung setzte beim Erkalten ein schwerlösliches wahrscheinlich basisches Salz ab. Es wurde in Wasser gelöst und Schwefelsäure bis zur Veränderung der Farbe in Blau zugesetzt. Es fiel dadurch schwefelsaurer Baryt und viel blauer Farbstoff aus. Die Lösung setzte beim Eindampfen das neutrale Baryumsalz, welches sehr dunkel gefärbt war, ab. Es wurde mit Schwefelsäure zersetzt, die Lösung mit Bleicarbonat neutralisiert und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die mit Bleicarbonat neutralisierte Lösung setzte nun beim Eindampfen das Bleisalz in schwerlöslichen, fettähnlichen Schuppen ab. Zersetzt man das Bleisalz mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, so bekommt man beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung fast farblose, kleine, glänzende, rhombische Tafeln, welche wasserfrei sind und bei 250° noch nicht schmelzen. Die Säure ist leicht löslich in kochendem Wasser, etwas schwer löslich in kaltem Wasser.

	Gefunden	Berechnet
S	14.56	14.28 pCt.

Die Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid eine indigblaue Färbung, die bald in schmutzigroth übergeht. Mit Diazonaphthion-säure erhält man einen fuchsinrothen Farbstoff, der beim Zusatz von Schwefelsäure korallenroth wird.

Das Natriumsalz bildet leicht lösliche, glimmerähnliche Tafeln.

Das Bleisalz, $(C_{10}H_6OHSO_3)_2Pb + H_2O$, bildet kleine, schwerlösliche Schuppen.

	Gefunden	Berechnet
Pb	30.50	30.85 pCt.
H_2O	2.83	2.68 >

Das Calciumsalz, $C_{10}H_6OHSO_3)_2Ca (+ H_2O?)$, gleicht dem Bleisalz und ist schwerlöslich. Es verlor bei 150° 2.54 pCt. (1 Mol. = 3.57 pCt.) vielleicht hygroskopisches Wasser. Das getrocknete Salz gab:

	Gefunden	Berechnet
Ca	8.01	8.23 pCt.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_6OHSO_3)_2Ba + 1\frac{1}{3} H_2O$, ist schwer löslich und bildet kleine Nadeln, zu harten, halbkugelförmigen Aggregaten dicht vereinigt.

	Gefunden	Berechnet
Ba	22.27	22.27
H_2O	4.32	4.41

Die Oxysäure scheint neu zu sein und ist sicher nicht mit der von Claus und Knyrim¹⁾ beschriebenen α -Naphtolsulfonsäure identisch. Wahrscheinlich hatten diese Chemiker keine Oxysulfonsäure, sondern einen Schwefelsäure-Naphtoläther unter Händen gehabt.

Die Untersuchung der Derivate der 1:2-Amidosulfonsäure wird fortgesetzt.

Upsala, October 1891.

Universitätslaboratorium.

559. P. T. Cleve: Ueber 1:6:4-Dichlornaphthalinsulfonsäure.

[Eingegangen am 4. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.]

Das bei 48° schmelzende 1:6-Dichlornaphthalin löst sich leicht bei gelindem Erwärmen in einem Gemenge von gleichen Volumen rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure. Die Lösung gesteht bald zu einer breiartigen Masse. Man löst in Wasser und erhält beim Erkalten feine, mikroskopische Krystallnadeln der Säure, welche in verdünnter Schwefelsäure sehr schwer löslich ist. Die Lösung der Säure wird mit Kalkmilch neutralisiert und giebt nach Eindampfen glimmerähnliche, dünne Schuppen des Calciumsalzes. Es bildet sich hauptsächlich nur die 1:6:4-Säure. Die Mutterlaugen des Calciumsalzes enthielten nur kleine Mengen eines leicht löslichen Salzes, wahrscheinlich einer Disulfonsäure.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_5Cl_2SO_3K + H_2O$. Silberglänzende, platte Nadeln und Tafeln, leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem.

	Gefunden	Berechnet
K	11.61	11.75 pCt.
H_2O	5.29	5.41 »

Das Natriumsalz, $C_{10}H_5Cl_2SO_3Na + 3H_2O$, krystallisiert in dünnen Nadeln, die sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser lösen.

	Gefunden	Berechnet
Na	7.06	7.06 pCt.
H_2O	8.25	8.25 »

Das Ammoniumsalz gleicht dem Kaliumsalz.

Das Silbersalz, $C_{10}H_5Cl_2SO_3Ag + H_2O$. Silberglänzende Schuppen, ziemlich löslich in kochendem, schwer löslich in kaltem Wasser.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2924.