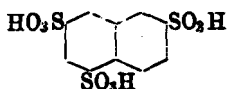


## 475. H. Erdmann: Ueber 1-3-5-Naphtalintrisulfosäure.

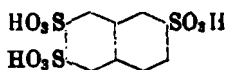
(Mittheilung aus dem Unterrichtslaboratorium für angewandte Chemie zu Halle.)

(Eingegangen am 13. November.)

Unsere Kenntniss der isomeren Naphtalintrisulfosäuren ist gegenwärtig noch eine recht unvollkommene. Von den nach der Theorie existirenden 14 Isomeren kennt z. B. die tabellarische Uebersicht der Naphtalinderivate von Reverdin und Fulda<sup>1)</sup>, sowie das Handbuch von Beilstein<sup>2)</sup> nur die 1-3-6-Säure und die 2-3-6-Säure:



1.3.6-Säure, Schmelzpunkt des Chlorids 194°.

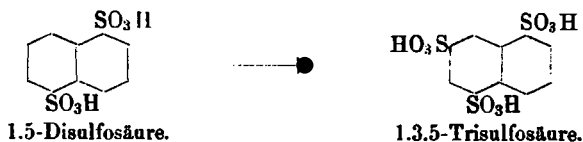


2.3.6-Säure, Schmelzpunkt des Chlorids 200°.

Beilstein giebt für diese Säuren Darstellungsmethoden an, welche sehr umständlich sind und auch diese beiden einzigen Vertreter der genannten Körperklasse als recht schwer zugänglich erscheinen lassen. In neueren Specialwerken<sup>3)</sup> wird freilich eine grössere Zahl von Trisulfosäuren des Naphtalins aufgezählt, aber meist ohne jede Angabe charakteristischer Eigenschaften, und wenn man den betreffenden Quellen in der Patentliteratur noch so sorgfältig nachgeht, bleibt doch die Ausbeute an thatsächlichem Material gering. Freilich haben schon im Jahre 1893 Armstrong und Wynne<sup>4)</sup> wissenschaftliche Untersuchungen über sieben neue Naphtalintrisulfosäuren in Aussicht gestellt, welche durch ein deutsches Reichspatent<sup>5)</sup> erschlossen worden seien, aber es ist bei der Ankündigung geblieben. Wenn wir uns nun die uneingeschränkte Anerkennung, welche die genannten Autoren dem Charakter der deutschen Patentanmeldungen zollen<sup>6)</sup>, auch gerne gefallen lassen mögen, so dürfen wir doch nicht vergessen, dass alle jene Vorschläge, welche auf Umwegen, z. B. über die Naphtylaminsulfosäuren, zu Naphtalintrisulfosäuren führen sollen, uns diese theoretisch wie technisch inter-

<sup>1)</sup> Tafel 19 und Literatur S. 35.<sup>2)</sup> Handbuch der organischen Chemie, III. Aufl. Band II (1896), 204.<sup>3)</sup> Vergl. z. B. Täuber und Normann, Derivate des Naphtalins (Berlin 1896), S. 207; Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication, Bd. IV, 508.<sup>4)</sup> Proc. Chem. Soc. 1893, 166.<sup>5)</sup> Baye & Co., D. R.-P. Nr. 70296 vom 14. Juni 1892. Friedländer, Fortschritte der Theerfabrication, Bd. III, 422.<sup>6)</sup> „... we have nothing to add to the admirable description given in the specification a striking illustration of the character of the German chemical patent literature of the day“. (Armstrong und Wynne a. a. O. S. 167).

essante Körperklasse bislang nicht wesentlich näher gebracht haben. Es erschien mir daher zweckmässig, die Aufmerksamkeit in erster Linie denjenigen Trisulfosäuren zuzuwenden, welche durch directe Sulfurirung des Naphtalins zu gewinnen sind. Bei niedriger Temperatur tritt bekanntlich die erste, bei sehr vorsichtiger Leitung der Operation auch die zweite Sulfogruppe in  $\alpha$ -Stellung; es ist mir jedoch nicht gelungen, in der so entstehenden 1.5-Naphtalindisulfosäure noch ein drittes  $\alpha$ -Wasserstoffatom durch die Sulfogruppe zu ersetzen. Das Schwefeltrioxyd addirt sich an diese Säure in der Kälte überhaupt nicht mehr und beim Erwärmen in  $\beta$ -Stellung. Man erhält so als ursprüngliches Product der Sulfurirung die 1.3.5-Naphtalintrisulfosäure:



Diese Säure ist merkwürdiger Weise lange Zeit ganz übersehen worden, da sie sich beim Erhitzen über  $100^{\circ}$  weiter verändert

»Die Sulfurirung des Naphtalins«, so äussern sich die Entdecker der ersten Methode zur Darstellung einer Naphtalintrisulfosäure<sup>1)</sup>, kann bei verschiedenen Temperaturen, innerhalb  $80-180^{\circ}$ , ausgeführt werden:

a) Man trägt 1 Theil Naphtalin nach und nach in 8 Theile rauchende Schwefelsäure, 24 pCt.  $\text{SO}_3$  enthaltend, ein und erhitzt diese Mischung noch einige Stunden auf  $180^{\circ}$ .

b) In 6 Theile rauchende Schwefelsäure, 40 pCt.  $\text{SO}_3$  enthaltend, trägt man 1 Theil Naphtalin mit der Vorsicht ein, dass die Temperatur des Gemisches nicht über  $80^{\circ}$  steigt, und erhitzt dann so lange auf dem Wasserbade, bis das Anhydrid verschwunden ist.«

Erinnert man sich, dass die Sulfurirung des Naphtalins ein umkehrbarer Process ist und hält die bei der Sulfurirung des  $\alpha$ -Naphtylamins auftretenden merkwürdigen Erscheinungen<sup>2)</sup> mit der schon seit den Publicationen von Armstrong und Wynne<sup>3)</sup> nicht mehr unbekannten Thatsache zusammen, dass die  $\alpha$ -substituirten Naphtalinsulfosäuren sich bereits bei niedriger Temperatur (in wässriger Lösung gegen  $110^{\circ}$ ) hydrolytisch spalten, die sich langsamer bildenden  $\beta$ -Säuren dagegen selbst bei hoher Temperatur ( $170-180^{\circ}$ ) sehr beständig sind, so wird

<sup>1)</sup> Guerke und Rudolph, D. R.-P. Nr. 38281 vom 2. September 1885; Friedländer, Bd. I, 385.

<sup>2)</sup> Erdmann, Die Constitution der isomeren Naphtalinderivate. IV, Liebig's Annalen [1893], CCLXXV, 192.

<sup>3)</sup> Proc. Chem. Soc. 1887, 146.

ohne Weiteres klar, dass nach den stark von einander abweichenden Vorschriften a) und b) nicht dieselben Producte entstehen können. In der That erhält man, wenn man die von Guerke und Rudolph angegebenen Beispiele nacharbeitet, wechselnde Gemische von Naphthalinpolysulfosäuren, welche meist reich sind an der bereits oben erwähnten 1.3.6-Naphtalintrisulfosäure, die nach Armstrong und Wynne<sup>1)</sup> ein in Nadeln mit 5 Molekülen Krystallwasser anschliessendes Natriumsalz, ein sehr leicht lösliches Bleisalz und ein Chlorid vom Schmp. 194° liefert. Armstrong und Wynne, die mit Chlorsulfonsäure bei 150° arbeiteten, ist es in Folge dieser hohen Temperatur ebenfalls nicht gelungen, das ursprüngliche Product der Trisulfurirung, nämlich die 1.3.5-Säure, zu fassen. Fischesser<sup>2)</sup>, der zuerst von reiner 1.5-Naphtalindisulfosäure ausging, um diese mit rauchender Schwefelsäure weiter zu sulfuriren, hat dagegen wohl einmal reine 1.3.5-Naphtalintrisulfosäure in Händen gehabt und sie durch die Schwerlöslichkeit ihres Natriumsalzes in verdünntem Weingeist, durch ein charakteristisches Benzidinsalz und durch ihr bei 145—148° schmelzendes, in grossen, rhombischen Tafeln krystallisirendes Chlorid ganz richtig gekennzeichnet. Eine zuverlässige Vorschrift für die Darstellung dieser Säure konnte aber Fischesser nicht geben, weil er die zersetzende Wirkung der hohen Sulfurirungstemperatur auf die Säure nicht richtig erkannte.

#### Darstellung der 1.3.5-Naphtalintrisulfosäure.

Direct vom Naphtalin ausgehend, in einer Operation reine 1.3.5-Trisulfosäure zu erhalten, gelingt nicht. Man sulfurirt zweckmässig zunächst bei möglichst niedriger Temperatur bis zur 1.5-Naphtalindisulfosäure, reinigt diese nach den trefflichen Angaben der Firma Ewer & Pick<sup>3)</sup> von den gleichzeitig entstandenen Isomeren<sup>4)</sup> und benutzt das reine, bei 120° getrocknete Natriumsalz als Ausgangsmaterial für die Trisulfosäure.

In einem mit kräftigem Rührwerk und gutschliessendem Deckel versehenen eisernen Gefäss wurden unter äusserer Kühlung mit Eis 2000 g 1.5-naphtalindisulfosaures Natrium in 3 kg Schwefelsäuremonohydrat durch einen Tubus eingetragen, sodass die Temperatur nicht über 50° stieg. In einer Stunde war diese Operation beendet; der Rührer ging dabei zum Schluss etwas schwer, aber ein völliges Festwerden der Masse erfolgte trotz der geringen Menge des Lösungs-

<sup>1)</sup> Proc. Chem. Soc. 1887, 146.

<sup>2)</sup> Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication, Bd. IV, 516.

<sup>3)</sup> Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication Bd. II, 245.

<sup>4)</sup> Von diesen entsteht bei sorgfältiger Kühlung viel weniger, als Friedländer gelegentlich (Fortschr. d. Theerfarbenfabr. Bd. II, 255) angiebt.

mittels nicht. Im Laufe einer weiteren Stunde wurden dann 2.8 kg 67-procentiges Oleum<sup>1)</sup> zugegeben, mit der Vorsicht, dass die Temperatur auch jetzt nicht über 50° stieg. Sobald Oleum zulief, ging der Rührer wieder leichter und schliesslich wurde die Masse ganz dünnflüssig. Man erhitzte dann noch 3½ Stunden auf 90° im Wasserbade, während das Rührwerk ständig im Gange blieb, liess nun erkalten und rührte zur Zerstörung des überschüssigen Schwefelsäureanhydrids 400 g Eis ein, worauf die Reaktionsmasse ein spezifisches Gewicht von 66° Bé. zeigte.

Die Sulfurirung war trotz der innegehaltenen niedrigen Temperatur von 90° eine vollkommene, wie die Analyse zeigte.

Eine Probe der Schmelze, mit reinem Baryumcarbonat und reiner Soda in Natriumsalz verwandelt, ergab 22.17 Schwefel, während sich für naphthalintrisulfosaures Natrium 22.14 pCt. berechnen. Da das Product von anorganischem Schwefel vollkommen frei war, beweist diese Zahl, dass reine Trisulfosäure in der Schmelze vorlag.

Wird die Schmelze gekalkt und in Natriumsalz verwandelt, so erhält man an bei 125° getrocknetem Product etwas mehr, als das Gewicht des angewandten 1.5-naphthalindisulfosauren Natriums betrug. Um daraus die freie Säure zu erhalten, wird das Natriumsalz in das Chlorid verwandelt, dieses mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert, dann mit 10 Theilen Weingeist eine Viertelstunde zum Sieden erhitzt, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade eingedampft. Nach dem Entweichen der Salzsäure hinterbleibt die 1.3.5-Naphthalintrisulfosäure als ein farbloser Syrup.

#### Eigenschaften der 1.3.5-Naphthalintrisulfosäure und ihrer Salze.

Die freie 1.3.5-Naphthalintrisulfosäure ist ausserordentlich leichtlöslich und zeigt nur in ganz reinem Zustande Neigung zur KrySTALLISATION. Im Vacuum über Schwefelsäure aufbewahrt, dampft sie meist zu einem harten, farblosen Gummi ein, der aber an der Luft binnen kurzer Zeit durch Wasseranziehung vollständig zu einem wasserklaren dünnflüssigen Oel zerfliesst. Die Säure erinnert in ihrem Verhalten an die stärksten nichtflüchtigen Mineralsäuren: ihre concentrirte wässrige Lösung zerstört die Cellulose (Filtrirpapier oder Baumwolle) unter Verkohlung und zersetzt Chlornatrium unter lebhaftem Aufschäumen. Von ihren Salzen wurden diejenigen mit organischen Basen näher untersucht, da frühere, in Gemeinschaft mit Süvern<sup>2)</sup> ausgeführte Arbeiten gezeigt hatten, dass namentlich die

<sup>1)</sup> Gehalt an freiem SO<sub>3</sub>. Vergl. diese Berichte 26, 1893.

<sup>2)</sup> Constitution der isomeren Naphtalinderivate; Ann. d. Chem. [1890], 275, 297.

aromatischen Amine sich besonders zur Charakterisirung der Naphtalinsulfosäuren eignen.

**Anilinsalz.** Wird Anilin mit einer ziemlich concentrirten wässrigen Lösung der freien 1.3.5-Trisulfosäure versetzt, bis die Flüssigkeit Congopapier eben bläut, so geht die Base unter spontaner Erwärmung in Lösung und beim Wiedererkalten krystallisirt das neutrale Salz der Trisulfosäure mit 3 Mol. Anilin in seidenglänzenden, concentrisch gruppirten, weissen Spiessen. Das Salz ist in Wasser leicht, in Kochsalzlösung schwer löslich. Die Krystalle sind luftbeständig und nicht hygroskopisch. Sie enthalten kein Krystallwasser.

0.6526 g (umkrystallisirt) gaben bei der Oxydation mit Natronhydrat und Salpeter im Silbertiegel 0.7019 BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 14.78 pCt. Schwefel; für C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub> berechnen sich 14.85 pCt.

Dasselbe Salz lässt sich in sehr bequemer Weise durch doppelten Umsatz erhalten. Trägt man in eine concentrirte heisse Lösung von rohem 1.3.5-naphtalintrisulfosaurem Natrium festes Anilinchlorhydrat ein, so erhält man reichliche Krystallisationen, welche zwar noch chlorhaltig sind (Schwefelgehalt schwankend von 11–14 pCt.), aber beim Umkrystallisiren ganz rein werden.

0.3608 g Sbst.: 0.3847 g BaSO<sub>4</sub>.

0.4229 g Sbst.: 0.4763 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>. Ber. S 14.85, Gef. S 14.64, 14.34<sup>1)</sup>.

Diese Umsetzung eignet sich vorzüglich zur Gehaltsbestimmung von 1.3.5-Naphtalintrisulfosäure.  $\frac{1}{100}$  Mol.-Gew. der zu untersuchenden Natriumsalze (4.4 g) wird in 20 ccm heissem Wasser gelöst,  $\frac{2}{100}$  Mol.-Gew. trocknes salzsaures Anilin (3.9 g) eingetragen, zur Krystallisation in Eiswasser gestellt, nach 2 Stunden abgesaugt und im Vacuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeuten werden gleichmässiger, wenn man nochmals aus gemessenen Mengen (10 ccm) Wasser umkrystallisirt, wodurch das Anilinsalz aschenfrei wird.

angew. Na-Salz	Ausbeute an Anilinsalz			
	Rohproduct		umkryst. aus 10 ccm Wasser	
	I.	II.	I.	II.
	4.2	4.32	2.50	2.33

Wird die Temperatur bei der Sulfurirung über 100° gesteigert, so verunreinigt sich die 1.3.5-Trisulfosäure je nach der Dauer der Operation in mehr oder minder hohem Maasse mit anderen Producten, welche leichter lösliche Anilinsalze bilden, und die Ausbeute an Rohproduct sinkt daher auf 3.0–3.8 g, die an umkrystallisirtem Product auf 1.9–2.0 g.

<sup>1)</sup> Bei dieser Analyse war etwas zu wenig Salpeter zugesetzt worden.

Das *p*-Toluidinsalz der 1.3.5-Naphtalinsulfosäure ist sehr leicht löslich; es krystallisirt langsamer und weniger schön, als das Anilinsalz.

Das Benzidinsalz,



ist bereits von Fischesser<sup>1)</sup> analysirt worden.

Das Dianisidinsalz krystallisirt aus einer stark essigsauren Lösung von Dianisidin auf Zusatz der freien Trisulfosäure langsam, aber sehr reichlich, in kurzen, ziemlich derben Nadeln.

#### 476. E. Schulze und E. Winterstein: Ueber die Constitution des Arginins.

(Eingegangen am 13. November.)

Wie von uns nachgewiesen wurde<sup>2)</sup>, liefert das Arginin beim Erhitzen mit Barytwasser Harnstoff und Ornithin (Diamidovaleriansäure). Auf Grund dieser Wahrnehmung erklärten wir es für wahrscheinlich, dass dem Arginin die Constitutionsformel  $\text{NH}:\text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$  zukomme; auch wiesen wir darauf hin, dass man vielleicht durch Einwirkung von Cyanamid auf Ornithin das Arginin synthetisch werde darstellen können. Die Richtigkeit dieser Vermuthung haben wir jetzt durch das Experiment beweisen können.

Als Ausgangsmaterial diente für unsere Versuche das Chlorhydrat des Ornithins, dargestellt durch Kochen von reiner Ornithursäure mit concentrirter Salzsäure. Dieses Chlorhydrat wurde durch Hinzubringen der berechneten Menge reinen Silbersulfats in das Sulfat, letzteres mit Hülfe der zur Ausfällung der Schwefelsäure erforderlichen Barythydrat-Quantität in die freie Base umgewandelt. Der unter Abhaltung der Luft filtrirten Ornithin-Lösung setzten wir nun die berechnete Cyanamid-Menge (1 Mol.-Gew.), sowie einige Tropfen Barytwasser<sup>3)</sup> zu und liessen sie dann unter einer Glasglocke über concentrirter Schwefelsäure zum Syrup eindunsten. Als in der Flüssigkeit kein Cyanamid mehr nachzuweisen war<sup>4)</sup>, wurde sie mit Salpetersäure neutralisirt; dann fügten wir Silbernitrat zu. Ein dadurch hervor-

<sup>1)</sup> Alfred Fischesser & Co., P. A. F. 7059 vom 11. September 1893.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 2879; Zeitschr. für physiolog. Chem. 26, 1.

<sup>3)</sup> Das Barytwasser sollte dazu dienen, etwa vorhandene Kohlensäure zu binden.

<sup>4)</sup> Zum Nachweis des Cyanamids diente die Reaction, welche Letzteres mit ammoniakalischer Silberlösung giebt.