

Auf die neuerdings von Baeyer¹⁾ in seiner Abhandlung über die Constitution des Benzols zu Gunsten der Kekulé'schen Benzolform geltend gemachten Thatsachen brauche ich nicht näher einzugehen, da diese Thatsachen mit Zugrundelegung meiner Diagonalformel mindestens ebenso einfach ihre Erklärung finden und Baeyer bei der Discussion derselben von meiner Formel wohl nur deshalb abgesehen hat, weil er den oben widerlegten Einwand gegen dieselbe, dass sie drei Orthostellungen ergebe, für gerechtfertigt hielt.²⁾

Freiburg, April 1887.

297. Fr. Bayer und C. Duisberg: Ueber eine neue Beta-Naphtylaminmonosulfosäure.

(Eingegangen am 7. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch S. Forsling³⁾ wurde gezeigt, dass bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf β -Naphtylamin eine Sulfosäure gebildet wird, von der aber bis jetzt nicht bekannt und aus den angegebenen Eigenschaften auch nicht zu ersehen ist, ob dieselbe neu oder identisch mit den bis jetzt bekannten Monosulfosäuren des β -Naphtylamins ist.

Es soll nun nicht Aufgabe dieser Publication sein, diese Frage zu lösen, da Forsling seine Untersuchung fortzusetzen beabsichtigt, vielmehr wollen wir in Folgendem die Resultate der Untersuchung über eine bis jetzt nicht beschriebene Sulfosäure des β -Naphtylamins mittheilen.

Durch die deutschen Patente No. 20760, 22547 und 29054 sind drei in Wasser schwer lösliche Monosulfosäuren des β -Naphtylamins bekannt geworden, welche in ihren Eigenschaften wesentliche Verschiedenheit von einander zeigen.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik⁴⁾ erhielt durch Erhitzen von β -Naphtylamin mit 3 Theilen Schwefelsäure (von 96—97 pCt. H_2SO_4) während 6 Stunden auf 100—105°C. ein Gemisch von 2 isomeren Sulfosäuren, von denen die eine in Wasser leicht, die andere in Wasser

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1797.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1803.

³⁾ Diese Berichte XIX, 1715.

⁴⁾ D. R.-P. No. 20760 vom 17. November 1881.

schwer löslich war. Wurde die in Wasser schwer lösliche Modification in ihre Diazo-Verbindung übergeführt und dann durch Kochen mit Schwefelsäure zersetzt, so bildete sich eine Naphtolsulfosäure, die sich in allen ihren Eigenschaften mit der den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld ¹⁾ patentirten β -Naphtol- α -monosulfosäure ²⁾ identisch erwies. Auch gelingt es leicht durch Erhitzen der β -Naphtol- α -monosulfosauren Salze mit Ammoniak im Autoclaven diese β -Naphtylamin- α -monosulfosäure als einheitlichen Körper zu erhalten.

Eine andere Sulfosäure des β -Naphtylamins erhielt die Farbfabrik vorm. Brönnner in Frankfurt am Main ³⁾ durch Erhitzen der von Schaeffer ⁴⁾ beschriebenen β -Naphtol- β -monosulfosauren Salze mit Ammoniak auf 180° C. Zwar wird in der diesbezüglichen Patentschrift angegeben, dass hierbei 2 isomere Amidosulfosäuren gebildet würden. Wir müssen jedoch annehmen, dass dieses auffallende Resultat der Verwendung von nicht einheitlichem Schaeffer'schem Salze zuzuschreiben ist.

Eine dritte isomere Sulfosäure lehrte die Firma Dahl & Comp. ⁵⁾ kennen, indem dieselbe zeigte:

»dass die von der Badischen Anilin- und Sodafabrik
»beschriebene schwerlösliche β -Naphtylaminsulfosäure ⁶⁾ kein
»einheitlicher Körper ist, sondern aus einem Gemenge von
»drei verschiedenen β -Naphtylaminmonosulfosäuren besteht;«
von denen derjenige Theil, dessen Natronsalz in Alkohol unlöslich, identisch mit der β -Naphtylamin- α -monosulfosäure ist, während der in Alkohol lösliche Theil des Natronsalzes aus einem Gemisch von 2 isomeren Sulfosäuren, nämlich der β -Naphtylamin- β -mono- und einer neuen Sulfosäure, welche wir vorläufig als γ -Monosulfosäure bezeichnen wollen, besteht, welche sich neben der verschiedenen Löslichkeit ihrer Alkalisalze in heissem oder kaltem Spiritus wesentlich durch die Verschiedenheit ihrer Barytsalze unterscheiden.

Während die Brönnner'sche β -Naphtylamin- β -monosulfosäure ein in Wasser schwer lösliches, in prachtvollen, glänzenden Nadeln krystallisirendes Barytsalz liefert und ihre Alkalisalze in heissem Alkohol fünfmal leichter als in kaltem löslich sein sollen, besitzt die Dahl'sche γ -Säure ein in Wasser leicht lösliches Barytsalz, das aus den concentrirten Lösungen nur in kleinen, warzenförmigen, undeutlichen Kry-

¹⁾ D. R.-P. No. 18027 vom 18. März 1881.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3158.

³⁾ D. R.-P. No. 22547 vom 5. Juli 1882.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 152, 296.

⁵⁾ D. R.-P. No. 29084 vom 2. März 1884 und 32276 vom 14. November 1884.

⁶⁾ D. R.-P. No. 20760 vom 17. November 1881.

stallen erhalten werden konnte, und zeigt eine gleich leichte Löslichkeit ihrer Alkalisalze in kaltem oder heissem Spiritus.

Diese γ -Monosulfosäure bildet sich in grösserer Menge leicht dann, wenn man¹⁾ schwefelsaures β -Naphthylamin in 3 Theile Schwefelsäure von 15—20° C. einträgt und so lange bei dieser Temperatur unter stetem Rühren stehen lässt, bis die Sulfurirung vollendet ist.

Ausser dieser Verschiedenheit der drei schwer löslichen Monosulfosäuren des β -Naphthylamins, zeigen die aus denselben herstellbaren Farbstoffe, zumal die mit Tetrazodiphenyl- oder Tetrazoditolylsalzen sich bildenden, direct färbenden Azofarbstoffe auffallende Unterschiede.

Durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl- oder Tetrazoditolychlorid auf β -Naphthylamin- α -monosulfosäure entstehen schöne gelbe, in Wasser leicht lösliche, aber ausserordentlich lichtempfindliche Farbkörper.

Aus Tetrazodiphenylchlorid und β -Naphthylamin- β - oder γ -monosulfosäure dagegen bilden sich gelbrothe, schwerlösliche Producte, von denen dasjenige der β -Säure sogar in kochendem Wasser unlöslich ist, während aus Tetrazoditolychlorid mit der β -Säure ein schönes, in Wasser leicht lösliches, zuerst von den **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld** unter dem Namen **Benzopurpurin IB** in den Handel gebrachtes Roth, mit γ -Monosulfosäure ein weniger werthvolles Orange resultirt.

Es ist uns nun gelungen, durch Einwirkung von viel Schwefelsäure auf β -Naphthylamin oder dessen Salze bei hoher, 150° C. übersteigender Temperatur eine in Wasser schwer lösliche Sulfosäure zu erhalten, die, wie von uns die Analyse lehrt, eine Monosulfosäure darstellt, sich aber von der bis jetzt bekannten schwer löslichen und oben erwähnten Sulfosäure wesentlich sowohl durch ihre Salze wie Farbstoffe unterscheidet; auch mit der Forsling'schen Säure nicht identisch zu sein scheint²⁾.

Diese Sulfosäure, welche wir β -Naphthylamin- δ -monosulfosäure genannt haben, ist den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer und Co. zu Elberfeld durch P. R. F. 2790 vom 14. April 1886 geschützt worden.

Man stellt dieselbe am besten in der Weise dar, dass man in die 5 bis 6fachen Mengen, auf 150° C. erhitzter 66er Schwefelsäure ein Theil schwefelsaures β -Naphthylamin einträgt und ca. 1½ Stunde bei

¹⁾ D. R.-P. No. 32276 vom 14. November 1884.

²⁾ Die Forsling'sche Säure besitzt zwar in ihrer Eigenschaft mit der Deltasäure grosse Aehnlichkeit, lässt sich aber mit derselben nicht identificiren; scheint vielmehr, wie ihrer Entstehung nach nicht anders zu erwarten ist, aus einem Gemenge mehrerer Isomeren zu bestehen, zumal bei den Barytsalzen ein schwankender Wassergehalt constatirt wurde.

dieser Temperatur hält. Darauf giesst man die heisse Lösung sofort auf Eis, lässt einige Zeit stehen, filtrirt ab und kocht den Rückstand mit Wasser aus. Es geht dadurch ein grosser Theil der neuen Sulfosäure in Lösung, während die mitentstandenen isomeren Sulfosäuren unlöslich zurückbleiben. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Auskochens, Herstellung des in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslichen Baryt- oder Natronsalzes und Umkrystallisiren desselben lässt sich unsere Sulfosäure rein erhalten.

Trägt man an Stelle des schwefelsauren β -Naphtylamins freies β -Naphtylamin in die heisse Schwefelsäure ein, so tritt unter lebhafter Erwärmung meist Schwefligsäure-Entwicklung und Zersetzung ein. Auch ist die Menge der auf diese Weise gebildeten δ -Säure sehr gering.

Die β -Naphtylamin δ -Monosulfosäure ist in heissem Wasser schwer, in kaltem dagegen fast unlöslich und krystallisirt auf Zusatz von Salzsäure zu der verdünnten heissen Lösung des Natronsalzes in schönen, langen, seideglänzenden Nadeln aus, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten, beim längeren Kochen aber zu einem sandigen wasserfreien Pulver zerfallen, das in Wasser bedeutend schwerer als die wasserhaltige Säure löslich ist.

Das Barytsalz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem dagegen schwer löslich (1:400) und krystallisirt aus der erkaltenden Lösung in kleinen, büschelförmig gruppirten, feinen Blättchen aus, welche $4\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser enthalten.

0.4918 g über Schwefelsäure getrockneter Substanz verloren beim Erhitzen auf 150°C . 0.0604 g entspr. 12.28 pCt.

	Gefunden	Berechnet
$(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	12.28	12.23 pCt.

Kocht man eine wässrige Lösung des Barytsalzes mit Magnesiumsulfat und filtrirt vom ausgeschiedenen Baryumsulfat ab, so krystallisirt beim Erkalten das Magnesiumsalz in zarten, weissen, blaufluorescirenden Nadelchen aus, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten und dieses Wasser beim Erhitzen auf 100 — 110°C . abgaben.

0.4471 g trockener Substanz verloren beim Erhitzen bis 150°C . 0.0159 g entspr. 3.56 pCt. und bis 180°C . 0.0707 g entspr. 15.81 pCt. Wasser.

	Gefunden	Berechnet
$(\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)\text{SO}_3)_2\text{Mg} + \text{H}_2\text{O}$	3.56	3.70 pCt.
$(\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)\text{SO}_3)_2\text{Mg} + 5\text{H}_2\text{O}$	15.81	16.13 "

Das Natronsalz der β -Naphtylamin- δ -monosulfosäure ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem jedoch ziemlich schwer (1:70) löslich und krystallisirt aus demselben in kleinen weissen Nadelchen mit 4 Molekülen Krystallwasser aus, welche beim Stehen über Schwefelsäure verwittern. Es löst sich in heissem 90-procentigem Spiritus

leicht auf — krystallisirt daraus in kleinen, glänzenden Blättchen mit röthlich blauer Fluorescenz aus.

a) 2.1490 g lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 180° C. 0.497 g Wasser entspr. 22.80 pCt.

b) 0.4150 g wasserfreies Salz gaben 0.1194 g Na_2SO_4 entspr. 28.9 pCt.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{Na} + 4\text{H}_2\text{O}$
Wasser	22.80	22.71 pCt.
Na_2SO_4	28.9	29.0 »

Das Kaliumsalz der β -Naphthylamin- δ -monosulfosäure ist im Gegensatz zum Baryum- oder Natronsalz in Wasser leicht löslich (1:40) und krystallisirt aus der wässrigen Lösung in zarten, büschelförmig gruppirten Nadeln aus.

Lässt man zu der mit Salzsäure versetzten concentrirten wässrigen Lösung des Natronsalzes so lange Natriumnitrit einlaufen, bis Jodstärkepapier blau gefärbt wird, so krystallisirt nach einiger Zeit die Diazoverbindung in farblosen, in Wasser schwer löslichen grossen Prismen aus.

Unsere δ -Säure unterscheidet sich also von der α -Säure durch die Löslichkeit des Natronsalzes in Alkohol, von der β -Säure durch die Löslichkeit der freien Säure in kochendem Wasser und von der γ -Säure durch die Schwerlöslichkeit des Barytsalzes. Ausserdem ergaben sich in tinctorieller Beziehung auffällende Unterschiede, welche zur Auffindung dieser Säure geführt haben.

β -Naphthylamin- δ -monosulfosäure bildet mit Tetrazodiphenyl im Gegensatz zur β - und γ -monosulfosäure einen in Wasser leicht löslichen, gelbrothen, von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. unter dem Namen Deltapurpurin G¹⁾ in den Handel gebrachten Farbstoff, mit Tetrazoditolychlorid aber ein prachtvolles rothes Product, das bedeutend blauer als der entsprechende Farbstoff der β -Säure ist und von derselben Firma unter dem Namen Deltapurpurin 5 B¹⁾ hergestellt wird.

Ueberführung der β -Naphthylamin- α - und γ -monosulfosäure in β -Naphthylamin- δ -monosulfosäure.

Bei der Herstellung der δ -Säure machten wir die überraschende Beobachtung, dass im Anfang des Sulfurirungsprocesses stets eine isomere Sulfosäure vorhanden war, welche grosse Aehnlichkeit mit der γ -Monosulfosäure zeigte, bei längerem Erhitzen jedoch unter Bildung der δ -Säure verschwand.

¹⁾ Beide Farbstoffe sind durch P. R. N.-F. 3097, III, vom 14. April 1886 geschützt.

Wir stellten uns daher reine β -Naphtylamin- γ -monosulfosäure nach Dahl¹⁾ her, trugen diese in concentrirte 66er auf 160° C. erhitzte Schwefelsäure ein und erhielten nun nach etwa 1½ stündiger Einwirkung eine Sulfosäure, welche sich in allen Eigenschaften mit der δ -Säure identisch erwies²⁾.

Auch die durch Erhitzen von β -Naphtol- α -monosulfosäure mit Ammoniak erhaltene β -Naphtylamin- α -monosulfosäure ging beim Behandeln in derselben Weise ziemlich glatt in die δ -Säure über³⁾.

Bei längerer Einwirkung von Schwefelsäure auf β -Naphtylamin- α - oder γ -Monosulfosäure tritt also in derselben Weise wie dieses bei der Phenolsulfosäure constatirt, von Ebert u. Merz⁴⁾ zuerst bei der Naphtalin- α -monosulfosäure beobachtet ist, bei einer Amidosulfosäure aber bis jetzt nicht bekannt war, eine Umlagerung ein und es entsteht β -Naphtylamin- δ -monosulfosäure. Die durch Erhitzen der Schaeffer'schen β -Naphtol- β -monosulfosäure mit Ammoniak gebildete β -Naphtylamin- β -monosulfosäure zeigte jedoch diese Eigenthümlichkeit nicht.

Ueberführung der β -Naphtylamin- δ -monosulfosäure in β -Naphtol- δ -monosulfosäure.

Eine wässrige Lösung der Diazoverbindung der β -Naphtylamin- δ -monosulfosäure wurde mit der 4fachen Menge 60er Schwefelsäure zum Kochen erhitzt, nachdem die Stickstoffentwicklung vollendet war, mit Baryumcarbonat neutralisirt und filtrirt. Im Filtrat liessen sich nur Spuren einer Naphtolsulfosäure nachweisen.

Wurde jedoch der Rückstand mit Soda mehrere Male ausgekocht, so ging eine Naphtolsulfosäure in Lösung, welche von den beiden bis jetzt bekannten α -Naphtolmonosulfosäuren verschieden war.

Während das Barytsalz dieser neuen Naphtolsulfosäure in Wasser schwer löslich ist, löst sich das Natronsalz leicht auf und liess sich aus der wässrigen Lösung durch Kochsalz aussalzen. Mit Diazobenzol bildet dasselbe einen in Wasser schwer löslichen, aus der heissen Lösung in Krystallen ausfallenden, Woll orange färbenden Farbstoff, mit α -Diazonaphtalin einen blavioletten, mit β -Diazonaphtalin einen rothen, in kochendem Wasser kaum löslichen Niederschlag. Salpetrige Säure wirkt auf diese β -Naphtol- δ -monosulfosäure unter Bildung einer in Wasser leicht löslichen Nitrosoverbindung ein, die beim Stehen mit Eisenchlorid in einen grünen Farbstoff übergeführt wird.

1) D. R.-P. No. 32276 vom 14. November 1884.

2) Zusatzpatent zum D. R.-P. F. 2790.

3) Zusatzpatent zum D. R.-P. F. 2790.

4) Diese Berichte IX, 610.

Die wässerige Lösung des Natronsalzes fluorescirt blau.

Wurde aus dem Natronsalz dieser β -Naphthol- δ -monosulfosäure mittelst Phosphorpentachlorid in bekannter Weise das Naphtalinchlorid dargestellt, so erwies sich auch dieses von denjenigen der Bayer'schen α - (schmilzt bei 61.5°C.)¹⁾ und der Schaeffer'schen β - (schmilzt bei 135°C.)²⁾ Säure verschieden.

Dasselbe zeigte einen Schmelzpunkt von 114°C.

Den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. war es nun schon seit längerer Zeit gelungen, beim Erhitzen von Naphtalin- α -disulfosauren Salzen mit Alkalien, neben dem von Ebert u. Merz beschriebenen Dioxynaphtalin³⁾ eine Sulfosäure zu isoliren, welche sich in allen ihren Eigenschaften, mit der aus der β -Naphtylamin- δ -monosulfosäure erhaltenen und oben beschriebenen β -Naphthol- δ -monosulfosäure identisch erwiesen hat.

In einer am 7. März d. Js. ausgelegten Patentanmeldung von Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a/M.⁴⁾ wird das soeben aufgeführte Verfahren zur Herstellung dieser Sulfosäure zu Patent beansprucht.

Die hier mitgetheilten Eigenschaften der neuen Naphtolsulfosäure, welche von Cassella als Naphtolsulfosäure F. bezeichnet wird, stimmen ebenfalls in allen Punkten mit denjenigen unserer Naphthol- δ -monosulfosäure überein.

Um jedoch jeden Zweifel an der Richtigkeit dieser Beobachtung auszuschliessen, haben wir die durch Verschmelzen von Naphtalin- α -disulfosauren Salzen mit Alkalien hergestellte und durch Aussalzen aus der durch Kochen mit Salzsäure zersetzten Schmelze und Neutralisiren mit Soda isolirte Naphtolsulfosäure mit concentrirtem Ammoniak im Autoclaven auf über 200°C. erhitzt und dabei eine Naphtylaminsulfosäure in glatter Weise erhalten, welche sich nach dem Umkrystallisiren aus Wasser in keinem Punkt, weder in der Eigenschaft und dem Wassergehalt der Salze noch durch die Farbstoffe verschieden von der β -Naphtylamin- δ -monosulfosäure erwiesen hat.

Elberfeld, im Mai 1887.

¹⁾ Claus u. Volz, Diese Berichte XVIII, 3158.

²⁾ Claus u. Zimmermann, Diese Berichte XIV, 1483.

³⁾ Ebert u. Merz, Diese Berichte IX, 610.

⁴⁾ Patentanmeldung No. C. 2091 vom 21. Septbr. 1886.