

diamin und Natriumacetat. Er bildet nach der Reinigung farblose Nadeln, die bei 135° schmelzen.

|   |           |
|---|-----------|
| Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> | Gefunden  |
| N 12.7  | 12.8 pCt. |

Die Untersuchung der Einwirkung von neutralen und sauren Sulfiten auf Nitrosoverbindungen wird fortgesetzt.

Hrn. Dr. M. Philip, der mich auf's eifrigste unterstützt hat, spreche ich meinen besten Dank aus.

### 597. Arthur Weinberg: Zur Kenntniss der $\alpha$ -Naphtalin-disulfosäure.

(Eingegangen am 28. October.)

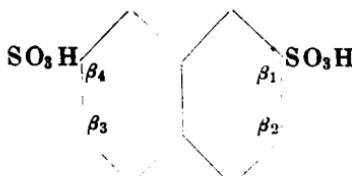
Obwohl von Bayer und Duisberg<sup>1)</sup> bereits im Allgemeinen die Ergebnisse mitgetheilt worden sind, welche ich bei einer Untersuchung über die  $\alpha$ -Naphtalindisulfosäure von Ebert und Merz<sup>2)</sup> erhalten habe<sup>3)</sup>, möchte ich doch die Angaben derselben in einzelnen Punkten berichtigten und ergänzen.

Die Stellung der Sulfogruppen in der  $\alpha$ -Naphtalindisulfosäure war bis jetzt nicht ermittelt. Die folgenden Versuche haben gezeigt, dass beide Sulfogruppen in der  $\beta$ -Stellung stehen. Es gelang zunächst durch gelinde Einwirkung von Natronhydrat die Naphtalindisulfosäure in eine Naphtolmonosulfosäure zu verwandeln, welche sich als ein Derivat des  $\beta$ -Naphtols erwies, jedoch von den bis jetzt bekannten  $\beta$ -Naphtolsulfosäuren verschieden ist. Sie gab beim Erhitzen mit Ammoniak  $\beta$ -Naphylaminsulfosäure, deren Diazoverbindung beim Kochen mit Alkohol  $\beta$ -Naphtalinmonosulfosäure lieferte. Nimmt man für die  $\beta$ -Naphtalindisulfosäure die Stellung  $\beta_1\beta_3$  an, so ergiebt sich für die  $\alpha$ -Naphtalindisulfosäure die Constitutionsformel:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1431 und 1432.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 592.

<sup>3)</sup> Patentanmeldungen von L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. C. 2091 und C. 2206 vom 20. September 1886. Französisches Patent No. 178978 veröffentlicht am 10. Februar 1887.



und würde dieselbe richtiger als  $\beta_1\text{-}\beta_4$ -Naphtalindisulfosäure zu bezeichnen sein. Die gleiche Bezeichnung würde auch für diejenigen Substitutionsproducte des Naphtalins zu wählen sein, denen eine analoge Constitution zukommt.

$\beta_1\text{-}\beta_4$ -Naphtolsulfosäure<sup>1)</sup>.

Zur Darstellung derselben werden in einem eisernen Autoclaven 100 g naphtalindisulfosaures Natron mit 300 g Wasser und 30 g Natronhydrat etwa 12 Stunden auf 250° erhitzt. Dioxynaphtalin wird hierbei nicht gebildet. Wird der Autoclaveninhalt in Wasser gelöst und angesäuert, so krystallisiert nach kurzem Stehen das Natronsalz der  $\beta_1\text{-}\beta_4$ -Naphtolsulfosäure aus. Aus der heißen Lösung des reinen Natronsalzes erhält man durch Zusatz von Chlorbaryum das Barytsalz der  $\beta_1\text{-}\beta_4$ -Naphtolsulfosäure. Nach dem Verdampfen der vom Baryumsulfat abfiltrirten Lösung hinterbleibt die Säure als eine krystallinische Masse. Sie wird am besten aus starker Salzsäure umkrystallisiert und daraus in wasserhaltigen Nadeln erhalten, die nach dem Trocknen über Kali den Schmelzpunkt 89° zeigen. Auf 150° erhitzt, zersetzt sie sich unter Verkohlung. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und Benzol nicht löslich. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren über 200° zerfällt sie in Schwefelsäure und  $\beta$ -Naphtol.

Wird das  $\beta_1\text{-}\beta_4$ -naphtolsulfosaure Natron mit 3 Theilen Phosphor-pentachlorid mehrere Stunden auf 165° erhitzt, so lässt sich aus der mit Natronlauge übersättigten wässrigen Lösung mit Wasserdampf ein Naphtalindichlorid überdestilliren, das aus Methylalkohol in rhombischen Tafeln krystallisiert, die bei 114° schmelzen. Die Hauptmenge der Naphtolsulfosäure wird jedoch in Chlornaphtolphosphorsäureäther verwandelt, welcher beim Ansäuern des Destillationsrückstandes in Blättchen ausfällt, die bei 215° schmelzen.

Das Natriumsalz der  $\beta_1\text{-}\beta_4$ -Naphtolsulfosäure ist in Wasser leicht löslich. 100 Theile Wasser lösen bei 15° 8 Theile. Es krystallisiert in grossen Blättern, welche 2½ Moleküle Wasser enthalten.

- I. 0,8251 g verloren beim Trocknen 0,1310 g Wasser und geben 0,2009 g Glührückstand.
- II. 0,6444 g: 0,1004 g Wasser und 0,1546 g Natriumsulfat.
- III. 0,9042 g: 0,1437 g Wasser und 0,2200 g Natriumsulfat.

<sup>1)</sup> In den Patentschriften als Naphtolsulfosäure F bezeichnet.

|  | Berechnet | Gefunden |       |            |
|--|-----------|----------|-------|------------|
| für $C_{10}H_7O \cdot SO_3Na + 2\frac{1}{2}H_2O$ | I.        | II.      | III.  |            |
| H <sub>2</sub> O                                 | 15.46     | 15.87    | 15.58 | 15.89 pCt. |
| Na   | 7.90      | 7.87     | 7.77  | 7.86 »     |

Das Kaliumsalz ist leicht löslich in Wasser und krystallisiert in grossen, rautenförmigen Krystallen mit 1 Molekül Wasser.

I. 1.0030 g verloren bei 110° 0.0670 g Wasser und gaben 0.3135 g Kaliumsulfat.

II. 0.3225 g 0.02149 g Wasser und 0.3218 g Kaliumsulfat.

|                                      | Berechnet | Gefunden |       |      |
|--------------------------------------|-----------|----------|-------|------|
| für $C_{10}H_7O \cdot SO_3Ka + H_2O$ | I.        | II.      |       |      |
| H <sub>2</sub> O                     | 6.43      | 6.68     | 6.66  | pCt. |
| K                                    | 13.93     | 14.00    | 14.42 | »    |

Das Magnesiumsalz krystallisiert in Blättern mit 5½ aq.

0.9256 g verloren bei 120° 0.1672 g Wasser.

|  | Berechnet | Gefunden |       |      |
|--|-----------|----------|-------|------|
| für $(C_{10}H_7O \cdot SO_3)_2Mg + 5\frac{1}{2}H_2O$ | I.        | II.      |       |      |
| H <sub>2</sub> O                                     | 17.40     |          | 18.06 | pCt. |

Das Baryumsalz ist schwer löslich in Wasser, jedoch leichter löslich als das Baryumsalz der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure. Man erhält es in undeutlichen Prismen, die über Schwefelsäure getrocknet ihr Krystallwasser verlieren.

I. 0.9787 g gaben 0.3932 g Baryumsulfat.

II. 0.7471 g 0.3020 g Baryumsulfat.

|    | Ber. f. $(C_{10}H_7O \cdot SO_3)_2Ba$ | Gefunden |       |      |
|----|---------------------------------------|----------|-------|------|
|    | I.                                    | II.      |       |      |
| Ba | 23.50                                 | 23.11    | 23.76 | pCt. |

Durch salpetrige Säure wird die β<sub>1</sub>β<sub>4</sub> Naphtolsulfosäure in eine Nitrosoverbindung verwandelt; das Natronosalz derselben wird aus Wasser in goldglänzenden Nadeln erhalten, die 2 aq. enthalten.

0.4111 g gaben 0.0495 g Wasser und 0.0902 g Natriumsulfat.

|   | Berechnet | Gefunden |       |      |
|---|-----------|----------|-------|------|
| für $C_{10}H_5O \cdot SO_3Na \cdot NOH + 2H_2O$ | I.        | II.      |       |      |
| Na  | 7.40      |          | 7.05  | pCt. |
| H <sub>2</sub> O                                | 11.57     |          | 12.04 | »    |

β<sub>1</sub>β<sub>4</sub> Naphtylaminsulfosäure<sup>1)</sup>.

Die Säure entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf die β<sub>1</sub>β<sub>4</sub> Naphtolsäure. Bei ihrer Darstellung verfährt man zweckmässig so, dass man zu dem oben beschriebenen Autoclavenansatz nach Vollendung der Reaction 25 g Chlorammonium zusetzt und 8 Stunden auf 220° erhitzt. Beim Ansäuern des Reactionsprodukts fällt die β<sub>1</sub>β<sub>4</sub>

<sup>1)</sup> In den Patentschriften als Naphtylaminsulfosäure F bezeichnet.

Naphtylaminsulfosäure aus. Sie wird durch Auswaschen mit heissem Wasser völlig rein erhalten.

Das Baryumsalz der so erhaltenen Säure wurde in gut ausgebildeten Nadeln erhalten, welche 5 aq. enthielten, die bei 110° entweichen.

- I. 0.8130 g gaben 0.1104 g Wasser und 0.2780 g Baryumsulfat.
- II. 0.9225 g gaben 0.1288 g Wasser und 0.3170 g Baryumsulfat.
- III. 0.8700 g gaben 0.1181 g Wasser und 0.2992 g Baryumsulfat.

|   | Berechnet | Gefunden |       |            |
|---|-----------|----------|-------|------------|
| für $(C_{10}H_6 \cdot NH_2 \cdot SO_3)_2Ba + 5H_2O$ | I.        | II.      | III.  |            |
| H <sub>2</sub> O                                    | 13.41     | 13.58    | 13.84 | 13.57 pCt. |
| Ba  | 20.42     | 20.10    | 20.26 | 20.17 »    |

Das Magnesiumsalz krystallisiert mit 5½ aq. und verliert diese bei 150°.

- I. 0.9273 g bei 150° getrocknet verloren 0.1671 g Wasser.
- II. 0.8015 g bei 150° und 180° getrocknet verloren 0.1440 g Wasser.

|  | Berechnet | Gefunden |       |      |
|--|-----------|----------|-------|------|
| für $(C_{10}H_6 \cdot NH_2 \cdot SO_3)_2Mg + 5\frac{1}{2}H_2O$ | I.        | II.      |       |      |
| H <sub>2</sub> O   | 17.46     | 18.02    | 17.96 | pCt. |

Die freie Säure ist selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich. 1 : 350.

- I. 1 L Wasser enthieilt nach 1 stündigem Kochen 2.81 g.
- II. 1 L Wasser enthieilt nach 6 stündigem Kochen 2.86 g.

In Anbetracht dieser Thatsache schien die von Bayer und Duisberg behauptete Identität des von denselben als  $\beta$ -Naphtylamin- $\delta$ -sulfosäure bezeichneten Körpers mit der  $\beta_1 \beta_4$ -Naphtylaminsulfosäure zweifelhaft. Die Wiederholung der Versuche von Bayer und Duisberg hat jedoch gezeigt, dass in der That bei der Sulfirung des  $\beta$ -Naphtylaminsulfats die  $\beta_1 \beta_4$ -Säure in geringer Menge entsteht; nur gelang es nicht dieselbe von der stets gleichzeitig gebildeten  $\beta_1 \beta_3$ -Naphtylaminsulfosäure (Brönnner'sche Säure) zu befreien. Auskochen des Gemenges der Säuren mit grossen Wassermengen gab unbefriedigende Resultate, weil auch die  $\beta_1 \beta_3$ -Säure in kochendem Wasser (im Verhältniss 1 : 630) löslich ist<sup>1)</sup>. Das Umkristallisiren des aus der Lösung erhaltenen Salzgemenges führte nicht zum Ziel; vermutlich weil die Salze der  $\beta_1 \beta_3$ -Säure durchweg schwerer löslich sind, als diejenigen der  $\beta_1 \beta_4$ -Säure.

<sup>1)</sup> 1 L enthieilt nach 1 stündigem Kochen 1.60 nach 6 Stunden 1.61 g Säure. Diese Zahlen gelten jedoch nur für die ganz reine Verbindung. Im Gemisch mit Isomeren ist die Löslichkeit eine wesentlich grössere, wodurch sich die bisherigen Löslichkeitangaben, 1 : 260, erklären. (G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, S. 524).

Es liess sich demnach vermuten, dass  $\beta$ -Naphtylamin- $\delta$ -sulfosäure ein Gemisch sei. Diese Vermuthung wurde zur Gewissheit, als das Product untersucht wurde, welches nach Angabe von Bayer und Duisberg<sup>1)</sup> aus  $\delta$ -Säure und Tetrazoditolyl gewonnen und unter der Bezeichnung Deltapurpurin 5B von den Farbenfabriken vorm. F. r. Bayer & Co. hergestellt wird. Das von dort bezogene Product wurde in mehrere Fractionen zerlegt, jedoch war in keiner der Farbstoff nachweisbar, der aus Tetrazoditolyl und  $\beta_1 \beta_4$ -Naphtylaminsulfosäure entsteht. Mit Essigsäure versetzt bleibt die Lösung des Deltapurpurins klar, während der Farbstoff aus  $\beta_1 \beta_4$ -Säure durch Essigsäure vollständig gefällt wird. Die Nüancen beider Farbstoffe, sowie die Löslichkeitsverhältnisse ihrer Salze waren außerdem sehr verschieden. Da Deltapurpurin sich als ein Gemisch des Farbstoffs aus Tetrazoditolyl und Brönnner'scher Säure (Benzopurpurin) mit einem unbekannten Körper erwies, wurde zum Vergleich der gemischte Farbstoff dargestellt, der nach dem Verfahren von Martius<sup>2)</sup> entsteht. Derselbe zeigte sich in allen Eigenschaften identisch mit dem im Deltapurpurin enthaltenen neuen Körper.  $\beta$ -Naphtylamin- $\delta$ -sulfosäure ist demnach ein Gemisch und keineswegs identisch mit der  $\beta_1 \beta_4$ -Naphtylaminsulfosäure.

Bayer und Duisberg wurden zu ihrer Ansicht hauptsächlich dadurch bestimmt, dass sie beim Zersetzen der Diazoverbindung der  $\beta$ -Naphtylamin- $\delta$ -sulfosäure eine in den qualitativen Reactionen mit der  $\beta_1 \beta_4$ -Naphtolsulfosäure gleiche Säure gefunden haben. Dies erklärt sich aber einfach durch die Thatsache, dass beim Kochen eines Gemisches der schwer löslichen Barytsalze der Schäfer'schen und der  $\beta_1 \beta_4$ -Naphtolsäure mit Soda, wie dies Bayer und Duisberg beschreiben, zunächst überwiegend das leichter lösliche Barytsalz der  $\beta_1 \beta_4$ -Naphtolsulfosäure in Lösung geht.

Die Diazoverbindung der  $\beta_1 \beta_4$ -Naphtylaminsulfosäure erhält man leicht, wenn man die freie Säure mit Wasser zu einem dicken Brei verröhrt, und nach Zusatz der erforderlichen Menge Schwefelsäure allmählich eine Lösung von salpetrigsaurem Natron zufliessen lässt. Die als krystallischer, gelblicher Niederschlag ausgeschiedene Diazoverbindung wurde abfiltrirt und in siedenden Alkohol eingetragen. Durch Neutralisiren und Eindampfen wurde das schwerlösliche Natronsalz der  $\beta$ -Naphtalinsulfosäure gewonnen.

0.7417 g getrocknet hinterliessen beim Glühen 0.075 g Natriumsulfat.

|   |            |
|---|------------|
| Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> .SO <sub>3</sub> Na | Gefunden   |
| Na 10.00  | 10.11 pCt. |

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1430.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 1755.

Durch Schmelzen mit Natronhydrat wurde daraus  $\beta$ -Naphtol erhalten, das durch seinen Schmelzpunkt und seine Eigenschaften unzweifelhaft als solches erkannt wurde.

$\beta$ -Naphtol- $\delta$ -disulfosäure<sup>1)</sup>.

Nachdem die Stellung der Sulfogruppe in der  $\beta_1\beta_4$ -Naphtolsulfosäure bekannt war, erschien es von Interesse zu untersuchen, ob bei Sulfirung derselben eine der bekannten Naphtoldisulfosäuren entsteht. Es gelang jedoch nicht diese aus der  $\beta_1\beta_4$ -Naphtolsulfosäure darzustellen. Vielmehr wurde unter allen Umständen eine Disulfosäure erhalten, welche von den bekannten verschieden ist und die vorläufig als  $\beta$ -Naphtol- $\delta$ -disulfosäure bezeichnet werden kann<sup>2)</sup>. Dieselbe zeigt in ihren Eigenschaften insofern Analogie mit der  $\beta_1\beta_4$ -Monosulfosäure, als durch Combination mit Diazobenzol ein schön krystallisirendes Orange entsteht und  $\alpha$ -Diazonaphthalin ein Bordeaux liefert, das in violetten Blättchen ausfällt. Die Töne der Farbstoffe sind blaustrichiger als diejenigen der entsprechenden Farbstoffe aus der  $\beta$ -Naphtol- $\alpha$ -disulfosäure (R). Die Lösungen der Salze der  $\beta$ -Naphtol- $\delta$ -disulfosäure fluoresciren grün.

Das Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und wird durch Alkohol als gelbliches Pulver gefällt. Es löst sich schwer in 80 procentigem Alkohol (1:100).

1.0209 g trockne Substanz gaben 0.4190 g Natriumsulfat.

| Ber. für $C_{10}H_6O \cdot (SO_3Na)_2$ | Gefunden   |
|--|------------|
| Na      40.80                          | 41.04 pCt. |

Das Baryumsalz ist selbst in siedendem Wasser schwer löslich (1:180), im Gegensatz zum Baryumsalz der  $\beta$ -Naphtol- $\alpha$ -disulfosäure (R), welches in 12 Theilen heissen Wassers löslich ist. Es krystallisiert in Prismen, welche  $2\frac{1}{2}$  aq. enthalten.

0.8848 g verloren 0.0834 g Wasser und gaben 0.4235 Baryumsulfat.

| Berechnet<br>für $C_{10}H_6O \cdot (SO_3)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$ | Gefunden  |
|---|-----------|
| $H_2O$ 9.30   | 9.43 pCt. |
| Ba            28.30   | 28.12 »   |

Bei Ausführung der vorstehenden Untersuchung wurde ich durch Hrn. H. Siebert bestens unterstützt.

Frankfurter Anilinfarbenfabrik Gans & Co., Mainkur,  
October 1887.

<sup>1)</sup> Durch Patentanmeldung geschützt.

<sup>2)</sup> Da bis jetzt zwei  $\beta$ -Naphtoldisulfosäuren bekannt sind, wäre die Bezeichnung  $\gamma$  richtiger; mit diesem Buchstaben wird jedoch in der Technik die reine G-Säure bezeichnet.