

#### 644. G. Schultz: Ueber isomere Naphtylaminsulfosäuren.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. November vom Verfasser.)

Die zur Darstellung von Azofarbstoffen in sehr grossen Mengen angewandten Naphtylaminsulfosäuren und Naphtolsulfosäuren sind leider von wissenschaftlicher Seite in Bezug auf die Stellung der Sulfogruppen bis jetzt nur ungenügend studirt worden; und doch ist die Frage nach der Konstitution dieser Verbindungen eine überaus wichtige, da die Aufklärung derselben uns eine Erklärung über das verschiedene und so überaus charakteristische Verhalten der Isomeren gegen Diazverbindungen zu liefern im Stande ist.

Die Arbeiten über die Konstitution der genannten Naphtalinabkömmlinge werden fast in jedem Falle dadurch sehr erschwert, dass bei den Bildungsweisen derselben nicht einheitliche Individuen, sondern meistens zwei oder mehrere Isomere auftreten, deren Trennung und Reindarstellung mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Daher sind öfters nach verschiedenen Bildungsweisen erhaltene, identische Naphtylamin- oder Naphtolsulfosäuren nicht immer als solche erkannt worden, weil sie eben noch mit isomeren Substanzen vermischt waren, welche ihr Verhalten in erheblicher Weise modificirten.

Lediglich auf diesen Umstand glaube ich auch zwei Publikationen von A. Weinberg und von M. Lange, welche im letzten Heft dieser Berichte S. 2906 und S. 2940 enthalten sind, zurückführen zu müssen.

Da diese Arbeiten dazu angethan sind, in der Literatur der Naphtylaminsulfosäuren Verwirrung anzurichten, so halte ich es für erforderlich, auf die Irrthümer derselben aufmerksam zu machen.

Vor kurzem haben Fr. Bayer und C. Duisberg<sup>1)</sup> nachgewiesen, dass durch Sulfuration von  $\beta$ -Naphtylamin oder besser dessen Salzen bei höherer Temperatur ein Gemenge von  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäuren entsteht, aus welchem sich eine bisher unbekannte, als  $\beta$ -Naphtylamin- $\delta$ -monosulfosäure bezeichnete Verbindung durch Ausziehen mit Wasser und wiederholte Krystallisation ihrer Salze isoliren lässt.

Wird diese Säure in die Diazverbindung übergeführt und die wässrige Lösung der letzteren unter Zusatz von Schwefelsäure gekocht, so entsteht eine Naphtolsulfosäure, welche von den genannten Autoren  $\beta$ -Naphtol- $\delta$ -sulfosäure genannt wurde. Dieselbe erwies sich nun als identisch mit derjenigen Naphtolsulfosäure, welche durch Erhitzen von  $\alpha$ -Naphtalindisulfosäure mit Natronlauge gebildet und in einer Patentanmeldung von Leopold Cassella & Co. als Naphtol-sulfosäure F beschrieben wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1426.

Umgekehrt erhielten sie aus der letzteren beim Erhitzen mit Ammoniak eine Naphtylaminsulfosäure, welche in allen Eigenschaften mit der  $\beta$ -Naphtylamin- $\delta$ -sulfosäure übereinstimmte.

Diesen Thatsachen gegenüber versucht Weinberg die Identität der Amidosäure aus der von ihm isolirten Naphtolsulfosäure F mit der von Bayer und Duisberg aus  $\beta$ -Naphtylamin gewonnenen  $\beta$ -Naphtylamin- $\delta$ -sulfosäure in Zweifel zu ziehen.

Man findet dieses Anfangs nicht recht verständlich, wenn man berücksichtigt, dass Weinberg selbst erklärt, dass das Chlorid aus der Naphtolsulfosäure F genau denselben Schmelzpunkt ( $114^{\circ}$ ) hat, wie ihn Bayer und Duisburg für das Chlorid aus der  $\beta$ -Naphtol- $\delta$ -sulfosäure angeben, und dass er selbst gezeigt hat, dass in der That bei der Sulfurirung des  $\beta$ -Naphtylaminsulfats, die  $\beta_1$ - $\beta_4$ -Säure (d. h.  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure aus  $\beta$ -Naphtolsulfosäure F) entsteht. Aus dem weiteren Verlauf seiner Arbeit geht jedoch unzweideutig hervor, dass Weinberg gar nicht die reine  $\beta$ -Naphtylamin- $\delta$ -sulfosäure in den Händen gehabt hat, und daher naturgemäss auch die Identität derselben mit der  $\beta_1$ - $\beta_4$ -Naphtylaminsulfosäure aus der Naphtolsulfosäure F zu constatiren nicht im Stande war.

Wie er ganz richtig bemerkt, entsteht bei der Sulfurirung von Naphtylaminsulfat mit Schwefelsäure bei höherer Temperatur ein Gemenge von  $\beta$ -Naphtylamin- $\delta$ -sulfosäure mit der sogenannten Brönner'schen  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure. Die Trennung der beiden Isomeren ist zwar eine etwas mühsame Arbeit, trotzdem gelingt dieselbe schliesslich bei öfters wiederholtem Umkrystallisiren aus lauwarmem (nicht kochendem) Wasser, worin die  $\delta$ -Säure bei weitem leichter löslich ist, als die Brönner'sche Säure. Dabei sei bemerkt, dass die reine Brönner'sche Säure in Blättchen oder flachen Nadeln, die reine  $\delta$ -Säure in langen glänzenden Nadeln krystallisirt. Letztere zeigen die bereits von Bayer und Duisberg erwähnte, sehr charakteristische Eigenschaft, beim Kochen mit Wasser unter Verlust von 1 Molekül Krystallwasser in ein in Wasser fast unlösliches Pulver zu zerfallen, welches unter dem Mikroskop wie Bruchstücke von Prismen erscheint. Dieses Verhalten zeigte nach meinen Beobachtungen sowohl die  $\beta$ -Naphtylamin- $\delta$ -sulfosäure aus  $\beta$ -Naphtylamin als auch die aus Naphtolsulfosäure F erhaltene Amidosulfosäure.

Als Ergänzung zu den Angaben von Bayer und Duisberg will ich noch hinzufügen, dass die Kalksalze der  $\beta$ -Naphtylamin- $\delta$ -sulfosäure aus  $\beta$ -Naphtylamin und aus der Naphtolsulfosäure F mit 6 Molekülen Krystallwasser in blau fluorescirenden Blättchen krystallisiren. Das Salz der Säure aus  $\beta$ -Naphtylamin verlor beim Trocknen 18.31 pCt. Wasser, das Salz der Säure aus Naphtolsulfosäure 18.40 pCt.; die Theorie verlangt 18.36 pCt. Wasser. Auch die Löslichkeit der beiden Kalksalze in Wasser wurde gleich gefunden. In 1 L Wasser

von gewöhnlicher Temperatur waren von der Säure aus  $\beta$ -Naphthylamin 3.85 g, von der Säure aus der Naphtolsulfosäure F 3.7 g in Lösung.

Die Identität der beiden Amidosulfosäuren ergibt sich ferner aus den gleichen Eigenschaften, welche die aus ihnen hervorgehenden Azofarbstoffe besitzen.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf beide Säuren entstehen Diazoverbindungen von den Eigenschaften, wie sie bereits von Bayer und Duisberg beschrieben sind. Lässt man dieselben auf alkalische Lösungen von  $\beta$ -Naphtol einwirken, so bilden sich in beiden Fällen gelbrothe Farbstoffe von gleicher Nuance, welche von concentrirter Schwefelsäure mit der gleichen violetten Farbe gelöst werden.

Auch die mit Tetrazodiphenylchlorid und Tetrazoditolychlorid aus den nach beiden Methoden gebildeten Naphthylaminsulfosäuren entstehenden Farbstoffe sind in ihrer Nuance und ihrem sonstigen Verhalten vollständig identisch. Voraussetzung ist dabei natürlich, dass man sich zu der Herstellung dieser Farbstoffe reiner Materialien bedient. Aus diesem Grunde lässt sich daher auch das im Handel befindliche, aus ungereinigter  $\delta$ -Säure hergestellte Deltapurpurin 5 B nicht — wie Weinberg es gethan hat — mit dem aus der  $\beta$ -Naphthylaminsulfosäure (aus Naphtolsulfosäure F) hergestellten Farbstoff vergleichen.

Da das directe Sulfurirungsproduct nur ca. 50 pCt. reiner  $\beta$ -Naphthylamin- $\delta$ -sulfosäure enthält, so ist das aus diesem ohne Trennung der Isomeren hergestellte Deltapurpurin 5 B naturgemäss ein Gemenge aus 3 Farbstoffen, nämlich aus: Tolidin-disazo- $\beta$ -naphthylamin- $\beta$ -sulfosäure, Tolidin-disazo- $\beta$ -naphthylamin- $\delta$ -sulfosäure und dem gemischten Azofarbstoff, welcher durch Einwirkung von Tetrazoditolychlorid auf 1 Molekül  $\beta$ -Naphthylamin- $\beta$ -sulfosäure und 1 Molekül  $\beta$ -Naphthylamin- $\delta$ -sulfosäure gebildet wird.

Dem entsprechend zeigt dasselbe auch eine andere Nuance und ein anderes Verhalten als der Farbstoff aus Tetrazoditolychlorid und reiner  $\beta$ -Naphthylamin- $\delta$ -sulfosäure. Es gelingt jedoch mit Leichtigkeit den letzteren aus dem Deltapurpurin 5 B bereits durch fractionirte Fällung mit Kochsalz zu isoliren, oder noch leichter, indem man eine kochende Lösung dieses Farbstoffs mit einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia versetzt, und kochend heiss durch ein Heisswasserfilter abfiltrirt. Dabei bleibt das Magnesiasalz der Tolidin-disazo- $\beta$ -naphthylamin- $\delta$ -sulfosäure als Rückstand, während die isomeren Farbstoffe in Lösung bleiben.

Der so isolirte Farbstoff zeigt nun, eventuell nach dem Umsetzen mit Soda, alle Eigenschaften des aus reiner  $\delta$ -Säure hergestellten Präparates, namentlich auch das von Weinberg erwähnte Verhalten gegen Essigsäure.

Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, dass auch die aus der Naphtolsulfosäure F hergestellte Naphtylaminsulfosäure vollständig frei von Naphtolsulfosäure F sein muss, wenn sie mit Tetrazoditoly einen Farbstoff liefern soll, welcher vollständig mit dem aus reiner  $\delta$ -Säure übereinstimmt.

Um die Identität der beiden Amidosulfosäuren noch genauer zu konstatiren, habe ich die  $\beta$ -Naphtol- $\delta$ -sulfosäure mit der Naphtolsulfosäure F verglichen und festgestellt, dass die Identität beider Verbindungen unzweifelhaft besteht.

Ich will von neuen Beobachtungen hierüber nur anführen, dass aus beiden Säuren mit Diazobenzolchlorid derselbe schwerlösliche, gut krystallisirende Farbstoff von rothgelber Nuance entsteht. Durch Schmelzen mit Natronhydrat bildet sich in beiden Fällen das bekannte, bei  $186^{\circ}$  schmelzende Dioxynaphtalin und hieraus die bei  $129^{\circ}$  schmelzende Acetylverbindung.

Aus allen diesen Beobachtungen geht mit Sicherheit hervor, dass die  $\beta$ -Naphtylamin- $\delta$ -sulfosäure aus  $\beta$ -Naphtylamin mit der aus Naphtolsulfosäure F durch Erhitzen mit Ammoniak sich bildenden  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure identisch ist.

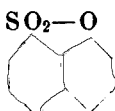
In Betreff der Arbeit von M. Lange über die Sulfurirung des  $\alpha$ -Acetnaphtalids will ich zunächst constatiren, dass nach dem beschriebenen Verfahren thatsächlich als Hauptproduct neben etwas Naphthionsäure eine von der letzteren verschiedene isomere Naphtylaminsulfosäure erhalten wird. Diese Verbindung, welche Lange ganz richtig als  $\alpha$ -Naphtylamin- $\alpha$ -sulfosäure bezeichnet, ist aber keine neue Säure, sondern die älteste aller Naphtylaminsulfosäuren; sie ist nämlich identisch mit der bereits im Jahre 1849 von Laurent durch Reduction von  $\alpha$ -Nitronaphtalinsulfosäure erhaltenen Verbindung.

Ich will unter Anderem nur anführen, dass die aus beiden Säuren hergestellten Naphtolsulfosäuren vollständig in ihrem Verhalten mit einander übereinstimmen und demgemäss auch beim Schmelzen mit Aetznatron in dasselbe Dioxynaphtalin, nämlich in das bei  $250^{\circ}$  schmelzende  $\alpha_1$ - $\alpha_3$ -Dioxynaphtalin<sup>1)</sup> übergehen.

Bei dieser Gelegenheit will ich weiter constatiren, dass bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf salzsaures  $\alpha$ -Naphtylamin ebenfalls ein Gemenge von Naphthionsäure mit der Laurentschen Säure entsteht. Die Naphthionsäure lässt sich durch Umwand-

<sup>1)</sup> Vergl. Bernthsen und Semper, diese Berichte XX, 937. Dasselbst ist gezeigt, dass dasselbe Dioxynaphtalin auch durch Verschmelzen der von Armstrong entdeckten sogenannten  $\gamma$ -Naphtalindisulfosäure mit Alkali gebildet wird. Daher ist die in der Patentanmeldung E. 1897 von Ewer und Pick als neu bezeichnete Naphtolsulfosäure nichts anderes als die längst bekannte von Cleve hergestellte  $\alpha$ -Naphtol- $\alpha$ -sulfosäure.

lung in die entsprechende  $\alpha$ -Naphtholsulfosäure und Ueberführung der letzteren in Dinitro- $\alpha$ -naphthol leicht erkennen und quantitativ bestimmen. Geht man jedoch nach Cleve von der  $\alpha$ -Naphthalinsulfosäure aus, nitriert diese Säure und reducirt das Reactionsproduct, so entsteht, wie C. Mensching<sup>1)</sup> entdeckt hat, ein Gemenge zweier Naphtylamin- $\alpha$ -sulfosäuren, welche sich durch ihre Natronsalze trennen lassen. Beide Säuren liefern beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck  $\alpha$ -Naphtylamin und sind daher  $\alpha$ -Naphtylamin- $\alpha$ -sulfosäuren. Die das leichter lösliche Natronsalz bildende Verbindung ist identisch mit der Laurent'schen Naphtylaminsulfosäure. Dagegen ist die isomere Säure eine neue  $\alpha$ -Naphtylamin- $\alpha$ -sulfosäure, und zwar die  $\alpha_1$ - $\alpha_4$ -Verbindung. Die daraus hergestellte Naphtolsulfosäure ist dadurch in sehr charakteristischer Weise ausgezeichnet, dass sie leicht in ein bei gewöhnlichem Druck fast unzersetzt siedendes Anhydrid:



übergeht, welches aus Benzol in langen, farblosen, bei  $154^{\circ}$  schmelzenden Prismen krystallisiert.

Eine Verbrennung desselben mit chromsaurem Blei ergab folgende Resultate:

0.3352 g Substanz gaben 0.713 g Kohlensäure und 0.094 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	58.2	57.9 pCt.
H	2.9	3.1 »

Berlin, den 18. November 1887.

#### 645. H. v. Pechmann: Ueber das Diacetyl und seine Homologen.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]  
(Eingegangen am 18. November.)

Im Anschluss an die beiden kürzlich erschienenen Mittheilungen<sup>2)</sup> über die Spaltung von Isonitrosoverbindungen durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Bisulfit und verdünnten Säuren erlaube ich mir heute über die nach demselben Verfahren ausgeführte Spaltung von Nitrosoketonen der Fettreihe zu berichten.

<sup>1)</sup> D. R.-P. 40571 der Schöllkopf Aniline and Chemical Company in Buffalo.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2539, 2904.