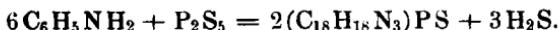


Erhitzt man Phosphorpentasulfid mit Anilin, so tritt unter Aufschäumen eine heftige Schwefelwasserstoffentwicklung ein. Bei den Versuchen wurde die Temperatur nicht über 150° gesteigert. Die nach der Reaction zurückbleibende Schmelze wurde mit überhitztem Wasserdampf von noch anhaftendem Anilin befreit und dann aus heissem Alkohol wiederholt umkrystallisiert.

Die scharf ausgebildeten monoklinen Krystalle schmelzen bei 153°. Gemäss den Analysen verläuft die Umsetzung nach der Gleichung:



Eine ausführliche Mittheilung über vorbezeichnete Verbindung und ihre Umsetzungsprodukte, sowie die Bestimmung des Verhältnisses derselben zu einem von Chevrier<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Anilin erhaltenen und Phenylsulfotriphosphamid genannten Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung, der aber nach Dessen Angaben amorph ist und schon bei 78° schmilzt, behalte ich mir vor.

### 687. Arthur Weinberg: Ueber die Umlagerung der $\beta$ -Naphtylaminsulfosäuren.

(Eingegangen am 23. December.)

Von Dahl<sup>2)</sup> ist zuerst beobachtet worden, dass unter gewissen Bedingungen die  $\beta$ -Naphtylamin- $\gamma$ -sulfosäure in isomere Säuren übergeht. In der Patentschrift, welche die Bildung jener Säure zum Gegenstand hat, ist u. A. bemerkt:

»Erwärmst man länger, als zum Sulfiren nothwendig ist, so wird die Ausbeute an unserer neuen ( $\gamma$ )-Naphtylaminsulfosäure geringer, während sich mehr Brönner'sche und leicht lösliche  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure bildet.«

Nenerdings haben nun Bayer und Duisberg<sup>3)</sup> angegeben, dass beim Erhitzen von  $\beta$ -Naphtylamin- $\gamma$ -sulfosäure mit Schwefelsäure in glatter Weise eine neue, die sogenannte  $\beta$ -Naphtylamin- $\delta$ -sulfosäure, entstehe. Sie sagen hierüber:

»Wir stellten uns reine  $\beta$ -Naphtylamin- $\gamma$ -sulfosäure nach Dahl her, trugen diese in concentrirte 66er auf 160° erhitzte

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Chemie 1868, 569.

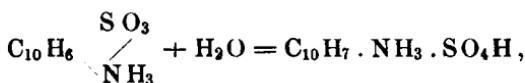
<sup>2)</sup> D. R.-P. Nr. 29084 vom 2. März 1884.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 1431.

Schwefelsäure ein und erhielten nach etwa  $1\frac{1}{2}$  stündiger Einwirkung eine Sulfosäure, welche sich in allen Eigenschaften mit der  $\delta$ -Säure identisch erwies.<sup>c</sup>

Die Umlagerung der  $\beta$ -Naphthylamin- $\alpha$ -sulfosäure in die  $\delta$ -Säure soll in gleicher Weise glatt vor sich gehen<sup>1)</sup>.

Von vornherein ist die Annahme naheliegend, dass sich die Umlagerung der Naphthylaminsulfosäuren in der Weise vollzieht, dass zunächst eine Abspaltung der Sulfogruppe unter Anlagerung von Wasser stattfindet:



und das entstandene Naphthylaminsulfat von neuem sulfirt wird; hierfür spricht auch die Thatsache, dass bei der Einwirkung von wasserfreier oder anhydridhaltiger Schwefelsäure auf die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Sulfosäure des  $\beta$ -Naphthylamins Disulfosäuren erhalten werden, in denen die eine Sulfogruppe die ursprüngliche Stellung beibehalten zu haben scheint<sup>2)</sup>. Wenn aber Naphthylaminsulfat intermediär gebildet wird, so war zu erwarten, dass schliesslich das gleiche Säuregemisch entstehen müsste, welches sich beim Sulfiren des Naphthylaminsulfats selbst bildet. Dem widersprachen aber die Angaben von Bayer und Duisberg, welche nur eine Säure erhalten haben.

Ich habe deshalb die bezüglichen Versuche wiederholt. Die Ausgangsmaterialien waren reine  $\beta$ -Naphthylamin- $\alpha$ - und  $\gamma$ -Sulfosäure, die, wie aus allen Eigenschaften und den daraus dargestellten Farbstoffen hervorging, frei von Brönnner'scher ( $\beta_1\beta_3$ )-Säure waren. Beide wurden genau nach der gegebenen Vorschrift in 3 Theile Schwefelsäure eingetragen, die zuvor auf  $160^{\circ}\text{C}$ . erwärmt war. Auf dieser Temperatur blieben die Mischungen  $1\frac{1}{2}$  Stunden. In beiden Fällen hatte sich das gleiche Reactionsproduct gebildet, nämlich ein Gemisch, das bedeutend mehr als die Hälfte  $\beta_1\beta_3$ -Säure, daneben  $\beta_1\beta_4$ -Säure enthielt. Diese Zusammensetzung besitzt aber auch das Reactionsproduct, welches beim Sulfiren des  $\beta$ -Naphthylaminsulfats entsteht. Es scheint also die vorübergehende Bildung des  $\beta$ -Naphthylaminsulfats in der Schmelze in der That stattgefunden zu haben.

Die widersprechende Angabe von Bayer und Duisberg erklärt sich dadurch, dass dieselben ein Gemisch der  $\beta_1\beta_3$ - und  $\beta_1\beta_4$ -Naphthylaminsulfosäure für einen einheitlichen Körper gehalten haben. Es sei mir gestattet, darauf hinzuweisen, dass Schultz<sup>3)</sup> meine An-

<sup>1)</sup> Patent-Anmeldung F. 3077 und F. 3104.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 35019.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 3158.

gaben<sup>1)</sup> in diesem Punkte vollständig bestätigt hat. Auch Schultz ist die Trennung der isomeren Säuren durch die vorgeschriebene »mehrmalige Wiederholung des Auskochens mit Wasser« nicht gelungen, und zwar bemerkt er:

»Die Trennung der beiden Isomeren ist zwar eine etwas mühsame Arbeit, trotzdem gelingt dieselbe schliesslich bei öfters wiederholtem Umkristallisiren aus lauwarmem (nicht kochendem) Wasser.«

Ich habe natürlich nie bezweifelt, dass nach Kenntniß der Eigenschaften der reinen  $\beta_1\beta_4$ -Säure sich eine Methode finden lassen werde, um diesen Körper aus der  $\delta$ -Säure zu isoliren. Die Gegenwart der  $\beta_1\beta_4$ -Säure in der  $\delta$ -Säure ist von mir ausdrücklich hervorgehoben worden, was Schultz übersehen zu haben scheint. Vergleicht man meine Angaben mit den Resultaten von Schultz, so findet sich in allen wesentlichen Punkten Uebereinstimmung und es erscheint unverständlich, wie Schultz behaupten kann, meine Arbeit sei dazu angethan, »Verwirrung« anzurichten. Nachdem ich gefunden hatte, dass, entgegen den Angaben von Bayer und Duisberg, deren Deltapurpurin 5 B ein Gemisch ist, das fast ausschliesslich aus Derivaten der Brönner'schen Säure besteht, dass die vorgeschriebenen Reinigungsmethoden für die  $\delta$ -Säure, nämlich Auskochen mit Wasser und Umkristallisiren des Barytsalzes, nicht zu einem einheitlichen Körper führen, dass selbst die Angaben über Wassergehalt, Löslichkeit und Krystallform dieses Barytsalzes mit meinen Beobachtungen über das Barytsalz der  $\beta_1\beta_4$ -Säure nicht übereinstimmen, war der Schluss, dass Bayer und Duisberg eine reine Substanz nicht in Händen gehabt haben, vollauf berechtigt. Meine vorstehende Untersuchung über die Umlagerung der  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäuren bestätigt wiederum, dass Bayer und Duisberg das Gemisch von etwa gleichen Theilen  $\beta_1\beta_4$ - und  $\beta_1\beta_3$ -Säure als  $\delta$ -Säure bezeichnet haben.

Frankfurter Anilinfarbenfabrik Gans & Co. Mainkur, im December 1887.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2909.