

xylgruppen in Orthostellung enthalten (Brenzcatechin) nicht befähigt sind zur Bildung von Azofarbstoffen. Die vom  $\beta$ -Naphtohydrochinon und seiner Sulfosäure sich ableitenden Azofarben verbinden sich mit Metallbeizen, namentlich aber mit Chromoxyd zu sehr licht und waschechten, braunroth bis indigoblau gefärbten Lacken. Diese Farbstoffe sind patentirt<sup>1)</sup>.

Ganz ebenso wie die Amido- $\beta$ -naphtol- $\beta$ -sulfosäure lassen sich auch die anderen Amidonaphtolsulfosäuren in die zugehörigen Chinone und Hydrochinone überführen. Das der  $\beta$ -Naphtol- $\alpha$ -sulfosäure entsprechende Chinon ist so löslich, dass es bisher in fester Form nicht erhalten wurde.

Die den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Disulfosäuren, sowie den  $\gamma$ - und  $\delta$ -Monosulfosäuren des  $\beta$ -Naphtols entsprechenden Chinone konnten in Form gelber Krystalle erhalten werden, welche dem beschriebenen  $\beta$ -Derivat sehr ähnlich sind.

Alle diese Substanzen werden durch schweflige Säure zu Hydrochinonderivaten reducirt.

Charlottenburg, im October 1891.

Technologisches Laboratorium der Königl. techn. Hochschule.

### 510. Otto N. Witt und Herbert Kaufmann: Zur Kenntniss der $\alpha$ -Naphtol- $\alpha$ -sulfosäure.

(Eingegangen am 16. October.)

Von den verschiedenen  $\alpha$ -Naphtolsulfosäuren ist bekanntlich diejenige, deren Stellung der der Naphthionsäure entspricht, für die Technik an. wichtigsten geworden, weil sich von ihr eine ganze Anzahl werthvoller Farbstoffe ableiten.

Diese Säure wurde zuerst (1880) von Neville und Winther<sup>2)</sup>, erhalten, jedoch in keiner Weise charakterisiert. Als sie später von dem Einen von uns zum Gegenstand einer Patentanmeldung<sup>3)</sup> gemacht wurde, konnte als ihr wichtigstes Kennzeichen nur die Löslichkeit ihres Natriumsalzes in 90prozentigem Alkohol angeführt werden. Die Salze dieser Säure sind zur Krystallisation wenig geneigt, färben sich leicht an der Luft und besitzen zudem die unbequeme Eigenschaft, selbst durch geringe Mengen von Verunreinigungen, welche

<sup>1)</sup> D. R. P. 49979 und 49872.

<sup>2)</sup> Diese Berichte (1880) XIII, 1949.

<sup>3)</sup> D. R.-P. 26012 (1883).

sie hartnäckig zurückhalten, in ihrer äusseren Erscheinung sehr verändert zu werden.

In der Technik bedient man sich zweier Methoden zur Darstellung dieser Säure. Die ältere geht von der Naphtionsäure aus, deren Diazoverbindung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt wird. Bei dieser Darstellungsweise entsteht stets als Nebenproduct ein rother Farbstoff, der dem fertigen Product hartnäckig anhaftet und seine Krystallisierung völlig aufhebt.

Nach einem neueren Verfahren der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin<sup>1)</sup> kann dieselbe Säure auch in der Weise erhalten werden, dass man Naphtionsäure mit Natriumhydrat unter Druck verschmilzt. Dieses Verfahren liefert ein Product in Form grauer Krystalle, welche sich an der Luft leicht braun färben.

Die nach den beiden Methoden dargestellten Präparate sind sich völlig unähnlich. Die aus ihnen erhaltenen Farbstoffe zeigen auch noch gewisse Abweichungen in der Krystallform und Löslichkeit, so dass man sie sehr wohl für Isomere halten könnte. Eine solche Isomerie war keineswegs ausgeschlossen; bei der bekannten Tendenz der Alkalischmelze zur Herbeiführung molecularer Umlagerungen konnte sehr wohl durch Verschmelzen der Naphthionsäure eine  $\alpha$ -Naphtolsulfosäure von andrer Stellung entstehen, als sie dem Ausgangsmaterial zukam.

Es schien uns daher von Interesse, die Identität der nach den beiden verschiedenen Methoden bereiteten Präparate womöglich sicher festzustellen.

Zu diesem Zwecke wurden in erster Linie die Farbstoffe verglichen, welche aus den beiden Producten durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid entstehen.

Das nötige Rohmaterial bereiteten wir uns, so weit die Neville-Winther'sche Methode in Betracht kam, selbst aus reiner Naphthionsäure. Von dem durch die Natronschmelze erhaltenen Product stellte uns die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin eine ausreichende Menge zur Verfügung, wofür wir ihr auch an dieser Stelle unseren Dank sagen.

Das durch Alkalischmelze erzeugte Product zeigte einen beträchtlichen Gehalt an freiem  $\alpha$ -Naphtol, welches durch Ausschütteln der mit Essigsäure versetzten Lösung mit Aether entfernt werden konnte. Aus der so behandelten Lösung wurden durch Einengen Krystalle eines reinen Salzes erhalten.

Die Farbstoffe aus den beiden Säuren verschiedenen Ursprungs wurden sich um so ähnlicher, je öfter sie umkristallisiert wurden. Schliesslich waren beide Präparate nicht mehr zu unterscheiden.

---

<sup>1)</sup> D. R.-P. 46307.

Diese Farbstoffe wurden nun nach der früher von dem Einen von uns angegebenen Methode<sup>1)</sup> mittelst saurer Zinnchlorürlösung reducirt. Es wurde dabei eine Amidonaphtolsulfosäure erhalten, welche ziemlich schwer löslich ist und sich schon aus dem Reductionsgemisch nach kurzer Zeit abscheidet. Sie bildet perlgänzende Nadeln und Blättchen, welche meist eine grauliche Färbung zeigen. Für die Analyse wurde dieses Product in der Weise gereinigt, dass man es in einer Lösung von neutralem Natriumsulfit löste und alsdann durch Zusatz von Salzsäure wieder ausfällt, abfiltrirte, mit Wasser, Alkohol und Aether auswusch. Dieses Verfahren wurde mehrmals wiederholt.

Diese Amidonaphtolsulfosäure enthält 1 Molekül Krystallwasser.

Bei der Analyse wurden die nachfolgenden Zahlen erhalten:

Berechnet	Gefunden		
für $C_{10}H_5 \cdot OH \cdot NH_2SO_3H + H_2O$	I.	II.	III.
S 13.39	13.25	13.38	— pCt.
$H_2O$ 7.00	—	—	6.92 »

Für die Wasserbestimmung wurde die Substanz bei 110° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Die bisher beschriebenen Versuche sind schon im Jahre 1889 angestellt worden. Inzwischen hat Hr. König<sup>2)</sup> sowohl den beschriebenen Azofarbstoff, als auch das aus demselben hervorgehende Reductionsproduct auf anderem Wege ebenfalls erhalten und unsere Beobachtungen bestätigt.

Die scheinbare Verschiedenheit der aus den beiden rohen, aber in beiden Fällen aus reinster Naphthionsäure hergestellten Naphtolsulfosäuren bereiteten Farbstoffe beruht offenbar auf der Gegenwart geringer Mengen von Verunreinigungen. Diese Verunreinigung besteht bei der durch Alkalischmelze erhaltenen Säure aus einer isomeren Naphtolsulfosäure, welche offenbar nur durch molekulare Umlagerung während der Alkalischmelze entstanden sein kann. Aber auch der nach der Nevile-Winther'schen Methode erhaltenen Säure und dem aus ihr bereiteten Farbstoff haftet eine Verunreinigung hartnäckig an, deren Natur festzustellen uns nicht gelungen ist.

Es schien uns wünschenswerth, eine Methode zur Herstellung eines leicht zu reinigenden und charakteristischen Derivates der  $\alpha$ -Naphtol- $\alpha$ -Sulfosäuren aufzufinden, mittelst dessen sich dieses technisch so werthvolle Product einfach und rasch charakterisiren liesse. Dieser Wunsch und das Bedürfniss nach einer bequemeren Methode zur Darstellung der uns als Ausgangsmaterial für andere weiter unten zu schildernde Versuche erforderlichen Amidonaphtolsulfosäure verauflasste uns, die Einwirkung der salpetrigen Säure auf  $\alpha$ -Naphtol- $\alpha$ -Sulfosäure

<sup>1)</sup> Otto N. Witt, diese Berichte XXI, 3470 (1888).

<sup>2)</sup> Inaugural-Dissertation, Jena 1890, S. 31.

zu untersuchen. Es zeigte sich, dass auf diese Weise sich aus einer selbst sehr unreinen  $\alpha$ -Naphtol- $\alpha$ -sulfosäure beliebigen Ursprungs ein höchst charakteristisches, prächtig krystallisirendes Derivat von stets gleichen Eigenschaften erhalten lässt. Es war damit, ebenso wie durch die oben geschilderten Versuche, die Identität der nach den beiden technischen Methoden erhältlichen Producte zweifellos erwiesen.

Die Herstellung der  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -Naphtol- $\alpha$ -Sulfosäure erfolgt am besten in nachfolgender Weise:

24.6 g  $\alpha$ -Naphtol- $\alpha$ -sulfosaures Natrium beliebiger Darstellungsweise werden in 300 ccm Wasser gelöst, und mit 19 ccm einer Salzsäure von 39 Volumprozenten versetzt; alsdann wird soviel concentrirter Natriumnitritlösung tropfenweise eingetragen, als 6.9 g reinem Natriumnitrit entspricht. Die Flüssigkeit wird während des Eintragens der Nitritlösung gut gekühlt. Als bald scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wird auf einem Saugfilter gesammelt, in 500 ccm heissem Wasser gelöst und mit 50 ccm reiner Salzsäure versetzt. Sofort beginnt die Bildung bräunlich gelber, stark glänzender Krystalle. Die Ausbeute beträgt bei Verwendung der angegebenen Mengen 20 g.

Das so erhaltene Product ist nicht etwa, wie man meinen sollte, das Natriumsalz einer Nitrosonaphtolsulfosäure, sondern die freie Säure selbst. Für die Analyse wurde dieselbe mehrmals umkrystallisiert; sie ist dann aschenfrei, enthält aber Krystallwasser. Sie verwittert schon im Exsiccator, verliert den grössten Theil ihres Krystallwassers bei  $80^{\circ}$ , den Rest aber erst bei  $115^{\circ}$ , wobei sie zinnüberroth wird. Die wasserfreie Säure ist sehr hygroskopisch. Die Krystallwasserbestimmung eines lufttrocknen Präparates ergab 19.44 pCt. H<sub>2</sub>O. Die Formel C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>(OH)(NO)(SO<sub>3</sub>H) + 3½ H<sub>2</sub>O verlangt 19.94 pCt. H<sub>2</sub>O. —

Die bei  $115^{\circ}$  auf constantes Gewicht getrocknete, wasserfreie Substanz lieferte bei der Analyse die nachfolgenden Zahlen:

	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> (OH)(NO)(SO <sub>3</sub> H)	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	47.43	47.18	—	— pCt.
H	2.77	3.6	—	»
N	5.53	—	5.39	— »
S	12.65	—	—	12.41 »

Die  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -Naphtol- $\alpha$ -Sulfosäure ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Die Lösung reagirt stark sauer. Salzsäure verringert die Löslichkeit in Wasser ganz ungemein. Concentrirte Schwefelsäure löst mit orangerother Farbe, welche beim Verdünnen gelb wird. Gelindes Erwärmten mit wenig Salpetersäure führt die Substanz glatt in Binitronaphthol über.

Mit Basen bildet die Nitrosonaphtholsulfosäure zwei Reihen charakteristischer Salze, neutrale und saure; die letzteren krystallisiren meist sehr schön.

Ammoniak löst die freie Säure ebenso wie Natronlauge mit tief-rothbrauner Farbe unter Bildung des neutralen Salzes. Setzt man zu dieser Lösung Chlorbaryum und etwas Alkohol, so scheidet sich das neutrale Baryumsalz als gallertartiger Niederschlag aus.

Setzt man zur heissen wässrigen Lösung der Säure überschüssiges Natriumacetat, so beginnt alsbald die Krystallisation des sauren Natriumsalzes, welches übrigens auch direct erhalten wird, wenn man bei der Darstellung der Säure weniger als die angegebene Menge Salzsäure verwendet.

Das saure Natriumsalz bildet orangegelbe bis rothe Nadeln und Prismen, welche in reinem Wasser leicht, bei Gegenwart anderer Salze aber ziemlich schwer löslich sind. Die Lösung hat eine reingelbe Farbe. Das bei 100° getrocknete Salz ist wasserfrei.

Ber. für $C_{10}H_5(OH)(NO)(SO_3Na)$	Gefunden
Na 8.76	8.14 pCt.

Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit Chlorbaryum, so scheidet sich das äusserst schwer lösliche, saure Baryumsalz aus. Aus sehr viel heissem Wasser kann dasselbe umkrystallisiert werden. Es scheidet sich dann in zinnoberrothen Krystallen aus, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten. Dieses entweicht erst bei 150°, wobei die Krystalle gelb werden. Mitunter wird schon bei der Fällung das gelbe, wasserfreie Salz erhalten.

Das wasserhaltige Salz gab folgende Analysenzahlen:

Berechnet für $[C_{10}H_5(NO)(OH)(SO_3)_2]_2Ba + 3H_2O$		Gefunden		
		I.	II.	III.
Ba	19.71	19.74	19.73	— pCt.
H <sub>2</sub> O	7.77	—	—	7.62 *

Das wasserfreie Salz ergab ebenfalls den erwarteten Gehalt an Baryum.

Ber. für $[C_{10}H_5(NO)(OH)(SO_3)_2] Ba$	Gefunden
Ba 21.37	21.18 pCt.

Ebenso wie die Nitrosonaphthole und ihre übrigen Sulfosäuren liefert auch die soeben beschriebene charakteristische Färbungen mit den Metallsalzen der Eisengruppe. Besonders auffallend ist die Rothfärbung mit Cobalt- und die Grünfärbung mit Eisensalzen. Auf diese Reaction hat schon Otto Hoffmann<sup>1)</sup> hingewiesen, der aber weder über die Darstellung der Nitrosonaphtholsulfosäure noch über ihre Eigenschaften irgend etwas mitgetheilt hat.

<sup>1)</sup> D. R.-P. 28065. — Diese Berichte XVIII, 46.

Die Nitrosonaphthsulfosäure ist ein ungemein reactionsfähiger Körper. Da sie die in ihr enthaltene Sulfogruppe mit Leichtigkeit abspaltet, so ist sie mancher Reactionen fähig, zu welchen ihre beständigeren Isomeren sich nicht eignen.

Erhitzt man sie z. B. mit Anilin mit oder ohne Zusatz von Chlorzink, so wird sie im ersten Falle glatt, im zweiten der Hauptmenge nach in das von Goes<sup>1)</sup> und Zincke<sup>2)</sup> beschriebene Naphtochinon-dianilid  $C_{10}H_5O(NC_6H_5)(NH C_6H_5)$  übergeführt.

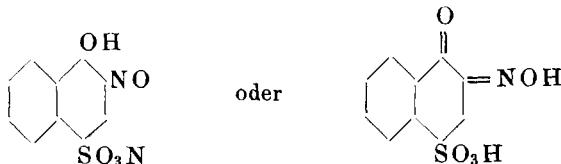
Die Säure reagiert auch mit Ammoniak, aber erst bei  $160-180^{\circ}$ . Das Reactionsproduct ist noch nicht näher untersucht worden. Complicirte Umsetzungen wurden ferner mit salzaurem Anilin, Phenylhydrazin und Hydroxylamin beobachtet.

Ganz besonders auffallend ist die Reaction mit Orthophenyldiamin und Orthotoluyldiamin in wässriger Lösung. Unter Abspaltung von Schwefigsäureanhydrid werden seharlachrothe Farbstoffe erhalten, welche ihren Reactionen nach zu den Eurhodinen gehören. Ihre Reinigung bietet grosse Schwierigkeiten. Die freie Base des vom Toluyldiamin derivirenden Körpers bildet goldgelbe Nadeln vom Schmp.  $257^{\circ}$ . Die erhaltene Menge genügte nicht zur Ausführung einer Analyse.

Die Stellung der Nitrosogruppe in der neuen Säure ergibt sich aus ihrem Verhalten bei der Reduction. Sie liefert bei vorsichtiger Reduction mit saurer Zinnchlorürlösung eine Amidonaphthsulfosäure, welche durch ihre Krystallform, ihre Reactionen und den Krystallwassergehalt als identisch mit der bei Spaltung der von der Naphtol- $\alpha$ -Sulfosäure derivirenden Farbstoffe erkannt wurde.

Berechnet		Gefunden
für $C_{10}H_5(OH)(NH_2)(SO_3H) + H_2O$		
$H_2O$ 7.00		7.15 pCt.

Da nun die Azogruppe, allen Analogien und dem ganzen Verhalten der Farbstoffe nach, sich in der Orthostellung zu der vorhandenen Hydroxylgruppe befinden muss, so gilt das Gleiche auch von der aus diesen Farbstoffen entstehenden Amidonaphthsulfosäure und der dieselbe ebenfalls liefernden Nitrosoverbindung. Die Stellung der letzteren ist also:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 123.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 481.

Beiläufig mag bemerkt werden, dass die Nitrosoverbindung sich auch durch Erwärmen mit saurem Natriumsulfit mit Leichtigkeit in die zugehörige Amidosäure überführen lässt.

In der vorhergehenden Abhandlung ist gezeigt worden, dass aus Amidonaphtolsulfosäuren durch Oxydation Sulfosäuren des  $\beta$ -Naphtochinons erhalten werden. Auch die Amido- $\alpha$ -naphtol- $\alpha$ -sulfosäure ist der gleichen Umwandlung fähig, wodurch der directe Nachweis der Orthostellung der Hydroxyl- und Amidogruppe erbracht wird.

Die entstehende Naphtochinon- $\alpha$ -sulfosäure ist ein sehr schöner Körper. Zu seiner Darstellung verfährt man am Besten in nachfolgender Weise:

5 g der Amidonaphtolsulfosäure werden in 10 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.4 gelöst und bis zum Eintreten der Reaction gelinde erwärmt. Die Reaction beendet sich rasch ohne weitere Wärmezufuhr, es empfiehlt sich sogar, während derselben zu kühlen. Zum Reactionsgemisch werden 40 ccm gesättigter Kochsalzlösung gefügt, worauf sofort Krystallisation beginnt. Das in goldgelben Nadeln ausgeschiedene Natriumsalz wurde durch wiederholtes Lösen in Wasser und jeweiligen Zusatz des gleichen Volums Alkohol umkristallisiert und für die Analyse bei 110° getrocknet.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Na		Gefunden	
C	46.15	46.33	— pCt.
H	1.92	2.34	— »
Na	8.85	—	8.76 »

Dieses Natriumsalz ist leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Durch schweflige Säure wird es in die entsprechende  $\alpha$ - $\beta$ -Dioxynaphthalinsulfosäure übergeführt.

Dass wir es hier in der That mit Derivaten des  $\beta$ -Naphtochinons zu thun haben, ergiebt sich aus der Reaction mit Orthotoluylendiamin, durch welches die Chinonsulfosäure leicht und glatt in ein, in rothen Nadelchen krystallisirendes Azin übergeführt wird.

Charlottenburg, im October 1891.

Technologisches Laboratorium der Königl. techn. Hochschule.