

## 59. Über die Sulfurierung der 1-Naphtol-3,6-disulfosäure.

(Eine weitere Ausnahme der Regel von *Armstrong & Wynne*)

von L. Blangey, H. E. Fierz-David, J. C. Ulrich und H. Bretscher.

(23. I. 51.)

Die grosse Zahl von Isomeren, die bei der technisch äusserst wichtigen Sulfurierung des Naphtalins theoretisch möglich sind, wird praktisch stark eingeschränkt: nach der empirischen Regel von *Armstrong & Wynne*<sup>1)</sup> können bei direkter Sulfurierung zwei Sulfogruppen niemals in ortho-, noch in para-, noch in peri-Stellung zueinander eintreten. Diese Regel ist bisher immer wieder bestätigt worden, sofern keine andern Substituenten als Sulfogruppen anwesend sind<sup>2)</sup>. Dagegen ist bei Gegenwart von stark dirigierenden Substituenten, namentlich von Hydroxyl- oder Aminogruppen, die Möglichkeit gegeben, dass ihre orientierende Wirkung den Widerstand gegen den Eintritt einer neuen Sulfogruppe in den genannten Stellungen zu einer schon vorhandenen Sulfogruppe überwinden kann. So haben *Dressel & Kothe*<sup>3)</sup> schon bald nach Veröffentlichung der Regel von *Armstrong & Wynne* gefunden, dass bei energischer Sulfurierung der 2-Naphtol-7-sulfosäure (I) oder der 2-Naphtol-3,7-disulfosäure (II) die 2-Naphtol-1,3,6,7-tetrasulfosäure (III) gebildet wird, in welcher 2 Sulfogruppen in o-Stellung zueinander stehen. Analog erhielten sie bei der Weitersulfurierung der 2-Naphtylamin-3,7-disulfosäure (IV) die 2-Naphtylamin-1,3,6,7-tetrasulfosäure (VI) und die 2-Naphtylamin-3,6,7-trisulfosäure (V), in diesem Fall allerdings neben der nach der Regel von *Armstrong & Wynne* zu erwartenden 2-Naphtylamin-3,5,7-trisulfosäure (VII).

Nun sagen *Dressel & Kothe* in ihrer Mitteilung weiter<sup>4)</sup>: „Wir wollen gleich hier erwähnen, dass weitere Untersuchungen, über die wir vielleicht später berichten werden, uns gezeigt haben, dass derartige Fälle keineswegs selten sind.“ Tatsächlich erschien von den genannten Autoren wenig später eine weitere Publikation<sup>5)</sup>, in der sie über die Sulfurierung der 1-Naphtylamin-3,6,8-trisulfosäure (VIII) berichten. Es gelang ihnen, eine 1,8-Naphtsultam-trisulfosäure zu isolieren, in der die neu in den Kern eingetretene Sulfogruppe in ortho-Stellung zu einer schon vorhandenen Sulfogruppe stehen muss.

<sup>1)</sup> Proc. Chem. Soc. **1890**, 130.

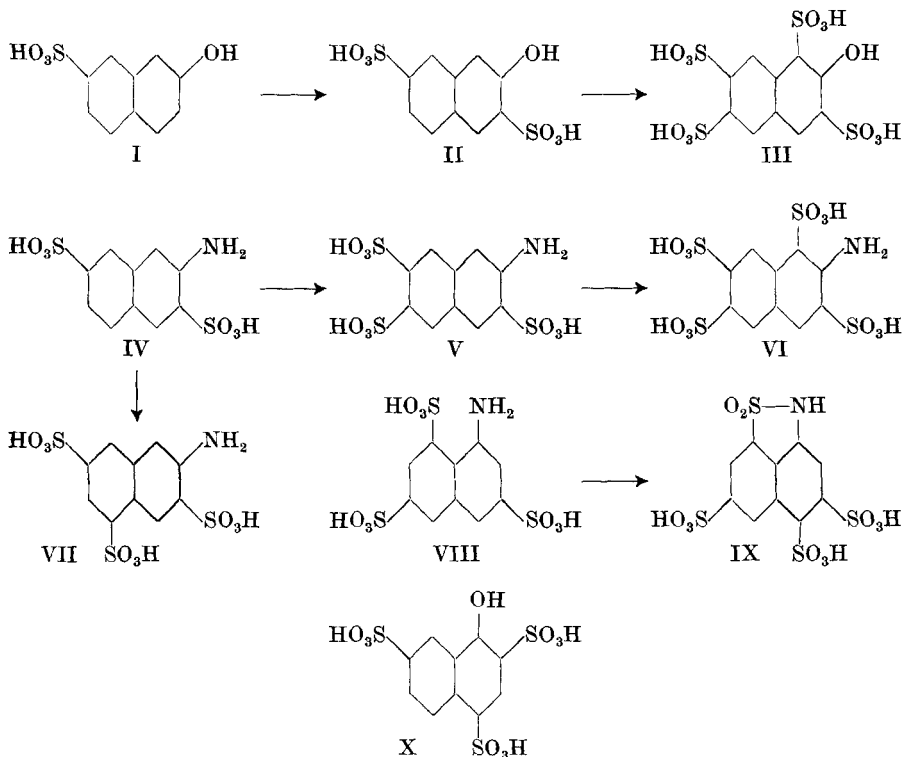
<sup>2)</sup> Vgl. H. E. Fierz & F. Schmid, Helv. **4**, 381 (1921).

<sup>3)</sup> B. **27**, 1193 (1894).

<sup>4)</sup> B. **27**, 1205 (1894).

<sup>5)</sup> B. **27**, 2146 (1894).

Sie konnten zwar die Stellung dieser neuen Sulfogruppe nicht mit Sicherheit bestimmen; doch nahmen sie an, dass höchst wahrscheinlich die 1,8-Naphtsultam-3,4,6-trisulfosäure (IX) entstanden sei. Weitere Veröffentlichungen über Ausnahmen von der *Armstrong-Wynne*-schen Regel sind weder von *Dressel & Kothe* noch von anderer Seite erfolgt. Insbesondere fällt es auf, dass solche Ausnahmen niemals bei der Weitersulfurierung von Sulfosäuren des  $\alpha$ -Naphtols beobachtet worden sind.



Nachdem wir uns durch eigene Versuche überzeugt hatten, dass die Angaben von *Dressel & Kothe* über die Weitersulfurierung der 2-Naphtol-3,7-disulfosäure vollkommen den Tatsachen entsprechen, stellten wir uns die Aufgabe, die Weitersulfurierung einer geeigneten Sulfosäure des  $\alpha$ -Naphtols zu untersuchen. Bekanntlich sulfuriert sich 1-Naphtol sehr leicht in 2- und in 4-Stellung; bei energischerer Einwirkung entsteht die 1-Naphtol-2,4,7-trisulfosäure (X). Es schien daher sehr wahrscheinlich, dass bei energischer Sulfurierung der 1-Naphtol-3,6-disulfosäure (XI) mindestens eine Sulfogruppe in ortho-Stellung zu einer schon vorhandenen Sulfogruppe treten würde. Unsere ersten Versuche, bei denen wir die Aufarbeitung wie üblich durch Kalken vornahmen, blieben erfolglos; wir konnten nur unver-

änderte 1-Naphtol-3,6-disulfosäure isolieren. Als wir aber das erkalte Sulfurierungsgemisch auf gerade so viel mit Kochsalz vermischtes Eis gossen, wie zur Aufnahme der Verdünnungswärme nötig war, erhielten wir in guter Ausbeute einen kristallinen Niederschlag, der sich nach Entfernung der anhaftenden Schwefelsäure durch Auspressen und durch nachfolgendes Verrühren mit Methanol als das Dinatriumsalz einer Naphtoltetrasulfosäure<sup>1)</sup> erwies. Der Grund, warum diese Tetrasulfosäure noch nie beobachtet worden ist, liegt wohl darin, dass die beiden neu eingetretenen Sulfogruppen in neutraler oder saurer Lösung ausserordentlich leicht, langsam schon in der Kälte, rasch beim Erwärmen, in Form von Schwefelsäure wieder abgespalten werden unter Rückbildung der 1-Naphtol-3,6-disulfosäure. Versucht man z. B. die freien Sulfogruppen im Dinatriumsalz der Tetrasulfosäure mit Natronlauge zu titrieren, so nimmt die neutralisierte Lösung beim Stehen immer wieder saure Reaktion an, im Anfang sehr rasch, später langsamer. Die leichte Abspaltbarkeit der beiden Sulfogruppen lässt schon darauf schliessen, dass sie die Stellungen 2 und 4 einnehmen. Bekanntlich sind ja Sulfogruppen in o- und p-Stellung zu einer phenolischen Hydroxylgruppe besonders leicht zu eliminieren.

Unter besonders milden Bedingungen — Erwärmen des kristallwasserhaltigen Dinatriumsalzes mit Methanol unter Zusatz von kalz. Soda — gelingt es, nur eine Sulfogruppe zu entfernen unter Bildung einer 1-Naphtoltrisulfosäure. Dass in letzterer eine Sulfogruppe die 2-Stellung einnimmt, lässt sich aus dem Verhalten der Trisulfosäure gegen Diazoverbindungen schliessen. Mit Diazobenzol tritt in sodaalkalischer Lösung keine Kupplung ein. Mit der energischer reagierenden Diazoverbindung des p-Nitranilins dagegen erfolgt in Gegenwart von Natriumacetat Kupplung, und zwar entsteht unter Abspaltung einer Sulfogruppe in Form von Schwefelsäure der gleiche Farbstoff wie aus der 1-Naphtol-3,6-disulfosäure. Da, wie bekannt, in diesem Farbstoff XIV der Azorest die 2-Stellung einnimmt, muss auch die verdrängte Sulfogruppe in dieser Stellung gewesen sein. Die Trisulfosäure ist also die 1-Naphtol-2,3,6-trisulfosäure (XIIIa). Die 1-Naphtoltetrasulfosäure zeigt gegenüber Diazoverbindungen ein ganz analoges Verhalten. Auch sie kuppelt nicht mit Diazobenzol in alkalischer Lösung, wohl aber mit diazotiertem p-Nitranilin in Gegenwart von Acetat, und zwar unter Bildung eines drei Sulfogruppen enthaltenden Farbstoffs XV. Daneben entsteht aber immer auch der Farbstoff der 1-Naphtol-3,6-disulfosäure, da während der langsam

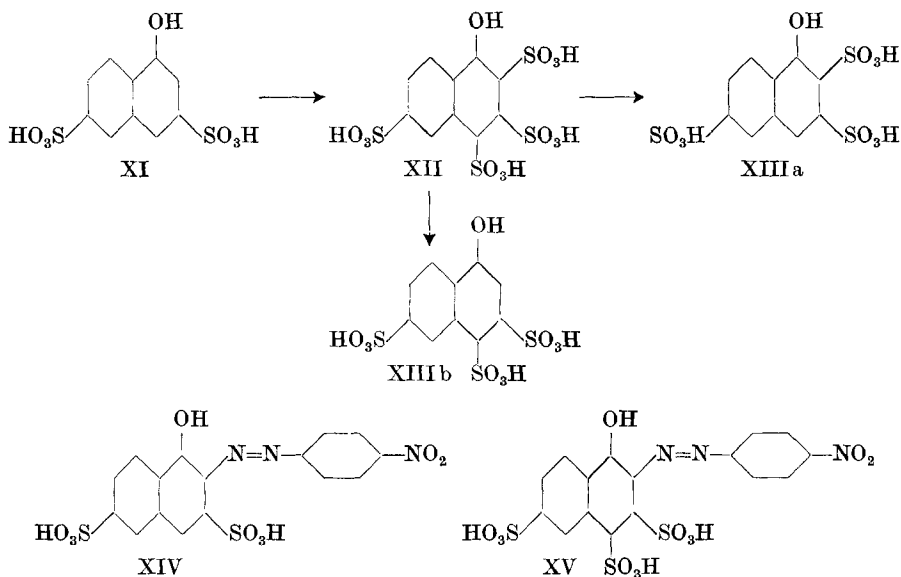
---

<sup>1)</sup> Es ist sehr auffallend, dass von einer Tetrasulfosäure beim Aussalzen das Dinatriumsalz zur Abscheidung gelangt. Dieser und einige weitere Umstände legen die Vermutung nahe, dass die beiden nicht an Natrium gebundenen Sulfogruppen in einer Anhydridform vorliegen. Da aber ein strikter Beweis dafür bisher nicht erbracht werden konnte, behalten wir vorläufig die Bezeichnung Tetrasulfosäure bei.

verlaufenden Kupplung auch die in 4 stehende Sulfogruppe teilweise abgespalten wird.

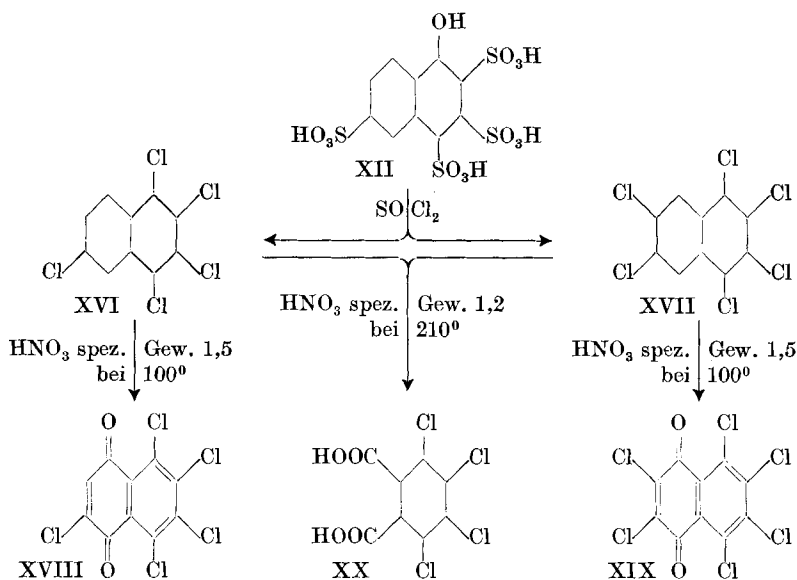
Löst man die 1-Naphtol-2,3,4,6-tetrasulfosäure in wässrigem Ammoniak und lässt bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen, so wird ebenfalls nur eine Sulfogruppe abgespalten, diesmal aber die in 2 stehende. Es entsteht also die 1-Naphtol-3,4,6-trisulfosäure (XIIIb).

Diese unterscheidet sich von der vorstehend beschriebenen Isomeren dadurch, dass ihre wässrige Lösung durch  $\text{FeCl}_3$  blaugrün, statt reinblau gefärbt wird, und dass sie mit diazotiertem p-Nitranilin ohne Abspaltung einer Sulfogruppe koppelt unter Bildung des gleichen Farbstoffes, der aus der genannten Diazoverbindung auch mit 1-Naphtol-2,3,4,6-tetrasulfosäure entsteht, in letzterem Fall unter Abspaltung der in 2 stehenden Sulfogruppe.



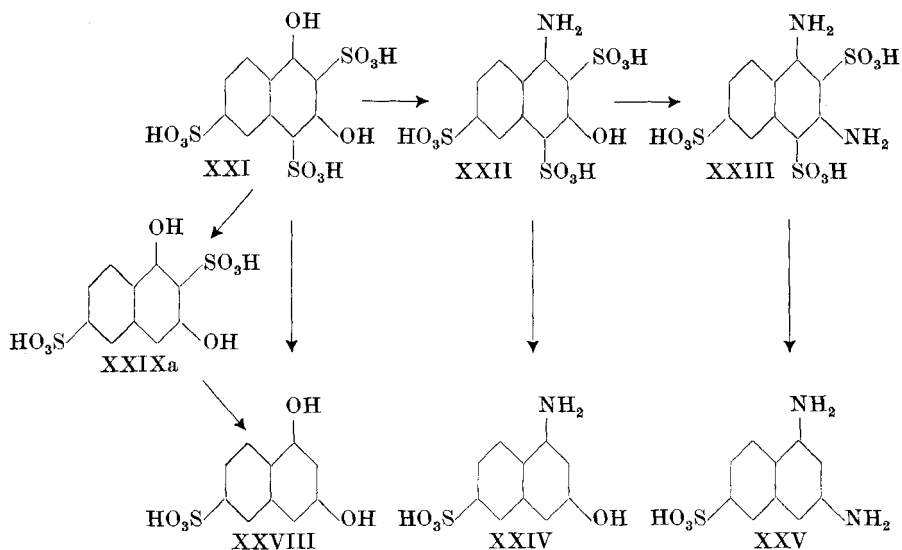
Um die Stellung der Sulfogruppen in der Naphtoltetra-sulfosäure mit voller Sicherheit festzustellen, versuchten wir, alle fünf Substituenten durch Chlor zu ersetzen. Da bei Anwesenheit von Hydroxylgruppen  $\text{PCl}_5$  leicht zu phosphorhaltigen, schwer zu reinigenden Produkten führt, benützten wir Thionylchlorid unter Druck. Es waren dabei Temperaturen von 220–230° erforderlich. Unter diesen Bedingungen war allerdings bei einem Naphtalinderivat mit der Möglichkeit zu rechnen, dass ausser dem Ersatz der vorhandenen Substituenten durch Cl noch weitere Chloratome in die Molekel eintreten könnten. In der Tat entstanden neben dem zu erwartenden Penta-chlornaphtalin erhebliche Mengen von Hexachlornaphtalin. Aus dem rohen Reaktionsgemisch wurde durch Chromatographie an Alumi-

niumoxyd ein Gemisch von Penta- und Hexachlornaphtalin erhalten, aus dem durch zweimalige Sublimation im Hochvakuum und durch anschliessende Umkristallisation aus Benzol analysenreines Pentachlornaphtalin vom Smp. 150–151° isoliert werden konnte. Das nur durch Chromatographie gereinigte Gemisch gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure je nach den Reaktionsbedingungen entweder ein Gemisch von Penta- und Hexachlor- $\alpha$ -naphtochinon (XVIII und XIX) oder aber einheitliche Tetrachlor-phtalsäure (XX). Daraus folgt, dass die Chloratome im Pentachlornaphtalin die Stellungen 1, 2, 3, 4, 6 (XVI), im Hexachlornaphtalin (XVII) 1, 2, 3, 4, 6, 7 einnehmen müssen. Das 1,2,3,4,6-Pentachlornaphtalin kann aber nur aus einer 1-Naphtol-2,3,4,6-tetrasulfosäure (XII) entstanden sein nach dem Schema:



In der neuen Naphtoltetrasulfosäure stehen also, entgegen der Regel von *Armstrong & Wynne*, nicht nur 2, sondern sogar 3 Sulfo-  
gruppen in zueinander benachbarten Stellungen. Dies bewirkt nun  
offenbar eine ganz ausserordentliche Reaktionsfähigkeit der mitt-  
leren dieser drei Sulfogruppen gegen Alkalien. Bekanntlich lassen sich  
am Naphtalinkern sitzende Sulfogruppen durch die sogenannte Alkali-  
schmelze, also durch Erhitzen mit Ätzalkalien auf hohe Temperaturen  
gegen Hydroxylgruppen austauschen. Bei  $\beta$ -ständigen Sulfogruppen  
erfordert diese Reaktion noch höhere Temperaturen als bei  $\alpha$ -ständigen,  
und sie versagte bisher völlig bei der 1-Naphtol-3-sulfosäure  
und ihren Derivaten. Hier wird unter den Bedingungen der Alkali-  
schmelze der hydroxylhaltige Ring gesprengt unter Bildung von

Toluylsäurederivaten<sup>1)</sup>. Im Gegensatz dazu wird bei der 1-Naphtol-2,3,4,6-tetrasulfosäure die in 3 stehende Sulfogruppe schon durch sehr milde Alkalieinwirkung, z. B. durch Kochen mit verdünnter Potaschelösung, in Form von Sulfit abgespalten und durch die Hydroxylgruppe ersetzt. Man erhält so die noch unbekannte 1,3-Dioxynaphtalin-2,4,6-trisulfosäure (XXI) in Form ihres Trikaliumsalzes. Dieses kuppelt mit p-Nitrophenyldiazoniumchlorid essigsauer unter Abspaltung einer Sulfogruppe zu einem gelben Farbstoff. Schon dies lässt darauf schliessen, dass ein Derivat des 1,3-Dioxynaphtalins vorliegt, denn letzteres ist das einzige Dioxynaphtalin, das gelbe Azofarbstoffe liefert. Wie bei der 1-Naphtol-2,3,4,6-tetrasulfosäure lassen sich auch bei der 1,3-Dioxynaphtalin-2,4,6-trisulfosäure die beiden in 2 und 4 stehenden Sulfogruppen durch Einwirkung verdünnter Salzsäure nacheinander leicht abspalten. Es entsteht zunächst eine Disulfosäure, sehr wahrscheinlich die 1,3-Dioxynaphtalin-2,6-disulfosäure (XXIX a), die in Form ihres schwerlöslichen Bariumsalzes leicht isolierbar ist. Bei energischerer Einwirkung erhält man die schon bekannte 1,3-Dioxynaphtalin-6-sulfosäure (XXVIII). Die Konstitution der letzteren wurde bewiesen durch Methylierung der beiden Hydroxylgruppen und Behandlung des so erhaltenen Dimethyläthers mit  $\text{PCl}_5$ .



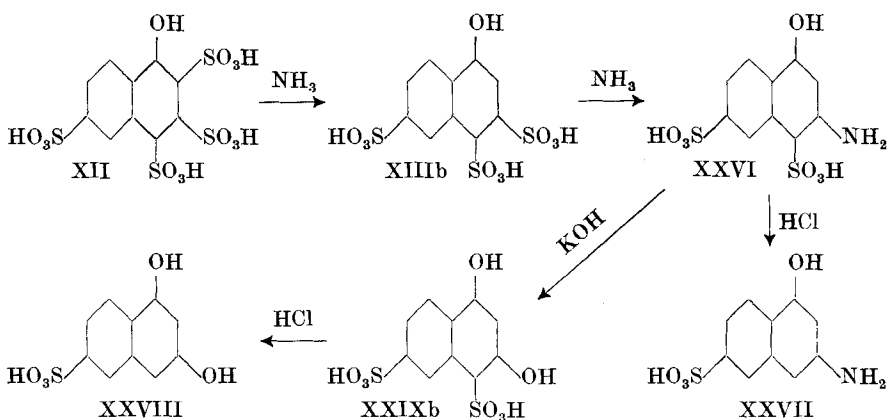
Es entsteht dabei zwar nicht das erwartete 1,3-Dioxynaphtalindi-methyläther-6-sulfochlorid, sondern ein kernchloriertes Derivat des-selben, das bei 167—168° schmilzt. Ein identisches Produkt erhielten wir bei gleicher Behandlung einer auf anderem Wege (Umsetzung von 1-Naphtol-3,6-disulfosäure mit Ammoniak unter Druck zu 1,3-

<sup>1)</sup> Siehe *Bucherer*, Lehrbuch der Farbenchemie, S. 212 (1914).

Diaminonaphtalin-6-sulfosäure (XXV)<sup>1)</sup> und Erhitzen der letzteren mit verdünnter Schwefelsäure im Autoklaven auf ca. 180° hergestellten 1,3-Dioxynaphtalin-6-sulfosäure.

In der 1,3-Dioxynaphtalin-2,4,6-trisulfosäure lassen sich die beiden Hydroxylgruppen durch Erhitzen mit Ammoniak und Ammoniumsulfid nach *Bucherer* nacheinander gegen Aminogruppen austauschen, und zwar erhält man zuerst die 1-Amino-3-naphtol-2,4,6-trisulfosäure (XXII) und bei energischerer Einwirkung die 1,3-Diaminonaphtalin-2,4,6-trisulfosäure (XXIII). In beiden sind die Sulfogruppen in 2 und 4 leicht durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure abspaltbar unter Bildung der 1-Amino-3-naphtol-6-sulfosäure (XXIV) bzw. der 1,3-Diaminonaphtalin-6-sulfosäure (XXV). Dass in der ersten Reaktionsphase ausschliesslich die Hydroxylgruppe in 1 durch die Aminogruppe ersetzt wird, ergibt sich daraus, dass nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure die isomere 3-Amino-1-naphtol-6-sulfosäure (XXVII), die wegen ihrer praktischen Unlöslichkeit in Wasser leicht nachzuweisen ist, niemals festgestellt wurde.

Behandelt man dagegen die 1-Naphtol-2,3,4,6-tetrasulfosäure mit wässrigem Ammoniak, so wird zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, wie oben schon erwähnt, die in 2 stehende Sulfogruppe abgespalten. Erhitzt man aber im Autoklaven auf 100–110°, so wird ausserdem die Sulfogruppe in 3 durch die Aminogruppe ersetzt, ohne dass die Hydroxylgruppe in 1 verändert würde. Man erhält also die 3-Amino-1-naphtol-4,6-disulfosäure (XXVI), die beim Kochen mit



verdünnter Mineralsäure noch eine Sulfogruppe verliert und in die in Wasser kaum lösliche 3-Amino-1-naphtol-6-sulfosäure (XXVII) übergeht. Kocht man dagegen die 3-Amino-1-naphtoldisulfosäure mit verdünnter Kalilauge, so wird die Aminogruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht. Es entsteht die 1,3-Dioxynaphtalin-4,6-disulfosäure

<sup>1)</sup> Vgl. DRP. 89061 (1894), Frdl. IV, 598.

(XXIX b), deren Dikaliumsalz als Gallerte ausfällt, im Gegensatz zu dem durch milde Einwirkung von Salzsäure auf 1,3-Dioxy-naphtalin-2,4,6-trisulfosäure erhaltenen Produkt (vgl. S. 506). Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wird auch hier eine weitere Sulfogruppe eliminiert und die 1,3-Dioxynaphtalin-6-sulfosäure (XXVIII) gebildet, die sich in jeder Hinsicht identisch erwies mit dem aus der 1,3-Dioxy-naphtalin-2,4,6-trisulfosäure erhaltenen Produkt.

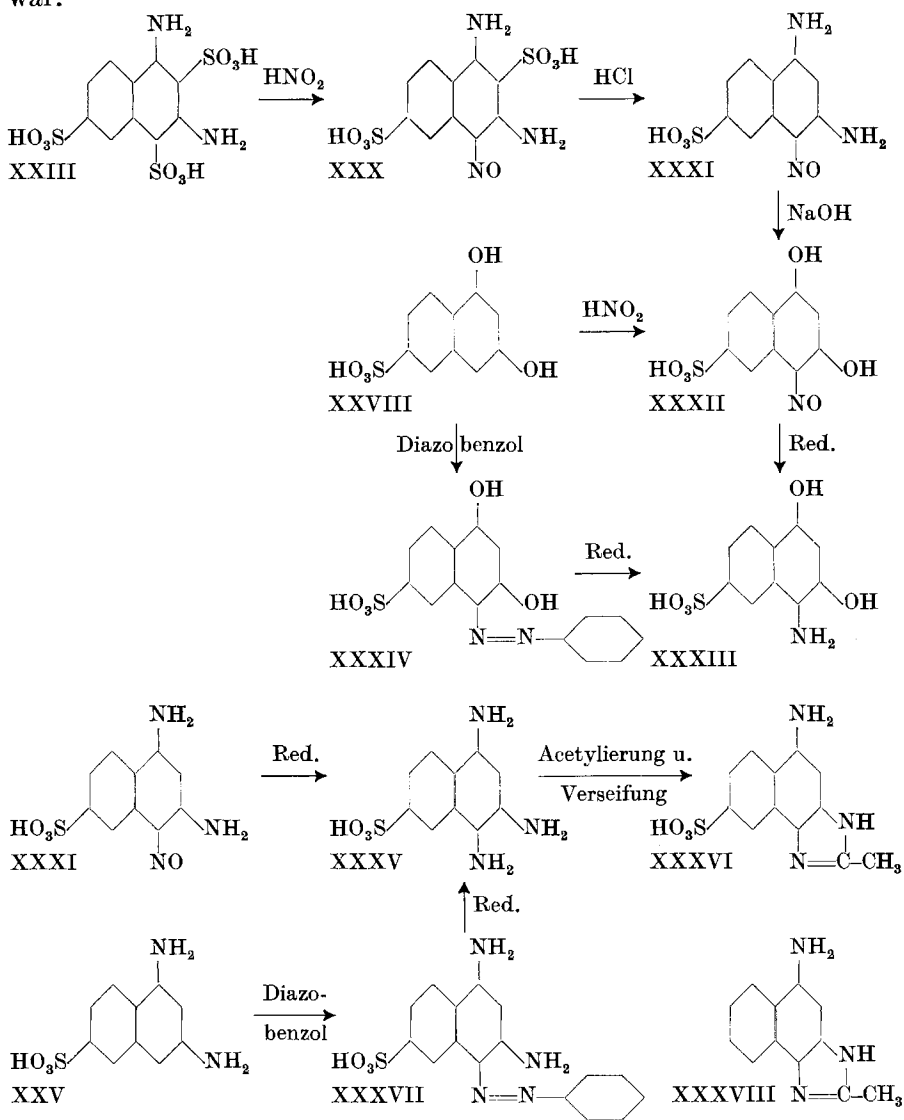
Die durch Einwirkung von Ammoniak und Ammoniumsulfid auf die 1,3-Dioxynaphtalin-2,4,6-trisulfosäure erhältliche 1,3-Diamino-naphtalin-2,4,6-trisulfosäure (XXIII) zeigt ein sehr auffallendes Verhalten gegen salpetrige Säure. Es entsteht weder eine Diazoverbindung noch ein dem Bismarekbraun analoger Azofarbstoff. Auf 1 Mol. Diamin wird nur 1 Mol.  $\text{HNO}_2$  verbraucht. Gleichzeitig wird genau 1 Mol. Schwefelsäure gebildet, aber keine schweflige Säure. Das entstehende gelbe, kristalline Produkt lässt sich in Form seines Kaliumsalzes aus der vierfachen Menge kochenden Wassers umkristallisieren und liefert dann bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_3\text{S}_2\text{K}$ , 1 aq. des Monokaliumsalzes einer Nitroso-diamino-naphtalindisulfosäure (XXX) schliessen lassen. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure gibt dieses Produkt unter Abspaltung einer weiteren Sulfogruppe eine in orangen Nadeln kristallisierende, in Wasser sehr schwer lösliche, in Alkalien leicht lösliche Verbindung, deren Analyse auf eine Nitroso-diamino-naphtalinmonosulfosäure ( $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$ ) (XXXI) stimmende Zahlen lieferte.

Letztere Verbindung ist, wie schon ihre Herstellungsweise zeigt, gegen Säuren beständig. Beim Erwärmen mit Natronlauge aber spaltet sie leicht Ammoniak ab und geht in eine Nitroso-dioxy-naphtalinsulfosäure XXXII über, die ein leicht in kristallinischer Form abscheidbares Kaliumsalz liefert. Diese Nitroso-dioxy-naphtalinsulfosäure erwies sich als identisch mit der Verbindung, die durch Nitrosieren von 1,3-Dioxynaphtalin-6-sulfosäure (XXVIII) erhalten werden kann und in welcher die Nitrosogruppe sehr wahrscheinlich die Stellung 4 einnimmt. Sie gibt nämlich mit  $\text{Fe(II)}$ -,  $\text{Fe(III)}$ -,  $\text{Ni(II)}$ - und  $\text{Cu(II)}$ -Salzen die gleichen Farbreaktionen, wie sie für das durch Nitrosieren von 1,3-Dioxynaphtalin erhältliche Nitroso-1,3-dioxynaphtalin beschrieben sind, welches die Nitrosogruppe nachgewiesenermassen in 4-Stellung enthält<sup>1)</sup>. Die 4-Nitroso-1,3-dioxynaphtalin-6-sulfosäure, die durch ein in Wasser sehr schwer lösliches, gut kristallisierendes, orangefarbiges Silbersalz charakterisiert ist, lässt sich zur 4-Amino-1,3-dioxynaphtalin-6-sulfosäure (XXXIII) reduzieren, welche genau die gleichen Eigenschaften zeigt wie die durch Reduktion des Monoazofarbstoffes aus Diazobenzol und 1,3-Dioxynaphtalin-6-sulfosäure dargestellte Verbindung. Daraus folgt, dass bei der Herstellung des

<sup>1)</sup> Goldstein & Grandjean, *Helv.* **26**, 468 (1943).



letztgenannten Farbstoffs die Kupplung in 4 erfolgt, wie zu erwarten war.



Die 4-Nitroso-1,3-diaminonaphthalin-6-sulfosäure (XXXI) lässt sich, zum Beispiel durch Dithionit, zur 1,3,4-Triaminonaphthalin-6-sulfosäure (XXXV) reduzieren, die auch durch Reduktion des Monoazofarbstoffs XXXVII aus Diazobenzol und 1,3-Diaminonaphthalin-6-sulfosäure (XXV) erhalten werden kann. (Also steht auch in letzterem Farbstoff der Azorest in 4-Stellung.) Die genannte Triaminosulfosäure geht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und nachfol-

gendes Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in die 1'-Amino-2-methyl-(naphtho-3',4':4,5-imidazol)-6'-sulfosäure (XXXVI) über. Diese ist dadurch charakterisiert, dass ihre Diazoverbindung mit sodaalkalischer R-Salz-Lösung nicht momentan kuppelt. Erst nach einigen Sekunden fängt die Farbstoffbildung an, die dann nach wenigen Minuten beendet ist. Der entstehende, sehr leicht aussalzbare Farbstoff löst sich in Wasser mit rotvioletter Farbe, die sowohl mit Natronlauge als auch mit Salzsäure nach rot umschlägt. Genau das gleiche Verhalten zeigt die Amino-methyl-naphtimidazolsulfosäure, die bei der Sulfurierung des durch Reduktion von 2,4-Dinitro-1-acetnaphtalid erhältlichen Naphtimidazolderivats XXXVIII entsteht<sup>1)</sup>. Der R-Salz-Farbstoff ist in letzterem Falle etwas bläulichgrüner — vermutlich steht die Sulfogruppe hier nicht in 6-, sondern in 7-Stellung — zeigt aber im übrigen ganz die gleichen Eigenschaften, insbesondere auch die gleichen Umschläge mit Säuren und Alkalien. Dadurch erhält die Annahme, dass die Nitrosierung in 4-Stellung erfolgt ist, eine weitere Stütze.

Dass die 1,3-Diaminonaphtalin-2,4,6-trisulfosäure durch salpetrige Säure nicht diazotiert, sondern nitrosiert wird, ist ausserordentlich auffallend. Zwar ist bekannt, dass  $\alpha$ -Naphthylamin — und auch Naphthionsäure — in konzentriert schwefelsaurer Lösung durch Nitrosylschwefelsäure in 4-Nitroso-1-naphthylamin übergeführt werden<sup>2)</sup>. In wässriger Lösung aber dürfte eine solche Reaktion noch nie beobachtet worden sein. Dieses auffallende Verhalten deutet wohl auf eine von der üblichen Formulierung abweichende Valenzverteilung in der 1,3-Diaminonaphtalin-2,4,6-trisulfosäure hin.

### Experimentelles.

1-Naphtol-2,3,4,6-tetrasulfosäure (XII). In einem mit Rührer und Thermometer versehenen Dreihalskolben von 3 l Inhalt werden 1200 g 30-proz. Oleum eingefüllt und unter langsamem Rühren 368 g (1 Mol) Dinatriumsalz der 1-Naphtol-3,6-disulfosäure (XI) von 94,5% Reinheit eingetragen, wobei die Temperatur von selbst auf ca. 85° steigt. Wenn alles gelöst ist, wird auf 125° aufgewärmt und 4 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wird das Reaktionsgemisch in dünnem Strahl auf ein kräftig gerührtes Gemisch von 4,5 kg Eis und 600 g Kochsalz gegossen. Die dabei in Form ihres Dinatriumsalzes ausfallende Naphtoltetrasulfosäure wird sofort auf einer Porzellannutsche scharf abgesaugt und unter der Spindelpresse von der anhaftenden Schwefelsäure möglichst befreit. Zur Entfernung des Restes wird der Presskuchen mit 2 l Methanol 2 Stunden lang kräftig verrührt, wieder abgesaugt und mit Methanol gewaschen, dann im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Das so erhaltene Dinatriumsalz der 1-Naphtol-2,3,4,6-tetrasulfosäure enthält noch 2 Mol Kristallwasser. Es ist in kaltem Wasser löslich und gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine charakteristische, blutrote Färbung, die beim Erwärmen über Reinblau in Grünblau umschlägt. Es kuppelt nicht mit Phenyl diazoniumchlorid, wohl aber mit p-Nitrophenyl diazoniumchlorid in Gegenwart von Hydrogencarbonat.

<sup>1)</sup> Gallinek, B. **33**, 2315 (1900).

<sup>2)</sup> L. Blangey, Helv. **21**, 1579 (1938).

Zur Analyse wurden 2 g des Dinatriumsalzes in 20 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser kalt gelöst und mit 10 cm<sup>3</sup> kalter, reiner konz. Salzsäure versetzt, dann mit 10 cm<sup>3</sup> einer Lösung von 200 g reinem NaCl in 750 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser ausgesalzen. Der entstehende dicke Brei rhombischer Blättchen wurde durch ein Hartfilter abgenutscht und mit 100 cm<sup>3</sup> verdünnter Kochsalzlösung gewaschen, dann in 50 cm<sup>3</sup> verd. Alkohol angeschlämmt und nochmals durch Hartfilter abgesaugt, mit reinem Alkohol, dann mit Äther gewaschen und im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

22,25 mg Subst. gaben 38,33 mg BaSO<sub>4</sub>

$C_{10}H_6O_{13}S_4Na_2 \cdot 2H_2O$  Ber. S 23,53% Gef. S 23,68%

Nach weiterem 24stündigem Trocknen im Hochvakuum bei 120° gaben 20,52 mg Subst. 17,96 mg CO<sub>2</sub> und 2,20 mg H<sub>2</sub>O. 18,90 mg Subst. gaben 34,54 mg BaSO<sub>4</sub>.

$C_{10}H_6O_{13}S_4Na_2$  Ber. C 23,62 H 1,19 S 25,23%

Gef. „ 23,89 „ 1,20 „ 25,10%

Durch Ausgießen des Sulfurierungsgemisches auf ein Gemisch von Eis und Kaliumchlorid lässt sich in analoger Weise auch das Dikaliumsalz der 1-Naphtol-2,3,4,6-tetrasulfosäure erhalten, das in kaltem Wasser etwas weniger leicht löslich ist als das Dinatriumsalz.

Überführung der 1-Naphtol-2,3,4,6-tetrasulfosäure in 1-Naphtol-3,6-disulfosäure, 1-Methoxynaphtalin-3,6-disulfosäure und 1-Methoxynaphtalin-3,6-disulfochlorid. 7 g kristallwasserhaltiges Natriumsalz der 1-Naphtol-2,3,4,6-tetrasulfosäure wurden im Schliffkölbchen mit 50 cm<sup>3</sup> Wasser und 10 cm<sup>3</sup> reiner konz. Salzsäure 9 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde heiss mit Bariumchloridlösung gefällt. Erhalten: 6,307 g BaSO<sub>4</sub>. Berechnet für Abspaltung von 2 Sulfogruppen in Form von Schwefelsäure: 6,41 g BaSO<sub>4</sub>.

Die vom Bariumsulfat abfiltrierte Lösung wurde auf dem Wasserbade bis zur Entstehung eines Kristallbreis eingeeengt, nach 2stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur abgesaugt, mit 20 cm<sup>3</sup> verdünnter Kochsalzlösung, dann mit verdünntem und schliesslich mit reinem Alkohol gewaschen und getrocknet. Erhalten: 12,5 g stark mit BaCl<sub>2</sub> verunreinigtes Produkt.

Dieses wurde in einem mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer versehenen Dreihalskolben, der mit der Lösung von 5 g NaOH in 35 cm<sup>3</sup> Wasser beschickt war, unter kräftigem Rühren eingetragen. Nachdem alles gelöst war, wurden 13 cm<sup>3</sup> Dimethylsulfat langsam zugetropft und die Lösung auf 50° erwärmt. Nach einstündigem Rühren begann der Methyläther auszukristallisieren. Er wurde nach dem Erkalten abfiltriert, mit verdünnter Kochsalzlösung, dann mit wenig Wasser, schliesslich mit Alkohol und Äther gewaschen und auf dem Wasserbad im Vakuum getrocknet. Erhalten: 5,7 g.

Davon wurden 5,4 g in einem Schliffkölbchen mit 15 cm<sup>3</sup> POCl<sub>3</sub> gut angeschlämmt und nach Zusatz von 10 g PCl<sub>5</sub> 3 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde unter Rühren auf Eiswasser gegossen, wobei sich das 1-Methoxynaphtalin-3,6-disulfochlorid als gelber, amorpher Niederschlag abschied. Es wurde abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet. Ausbeute: 3,1 g.

Das aus hochsiedendem Petroläther, dann dreimal aus Eisessig umkristallisierte Produkt schmilzt bei 177–178°, genau wie ein in gleicher Weise aus technischem 1-naphtol-3,6-disulfosaurem Natrium hergestelltes Vergleichsprodukt. Die Mischprobe gibt keine Schmelzpunktsdepression. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

21,00 mg Subst. gaben 16,77 mg AgCl

$C_{11}H_6O_6Cl_2S_2$  Ber. Cl 19,96% Gef. Cl 19,75%

Azofarbstoff aus 1-Naphtol-2,3,4,6-tetrasulfosäure und diazotiertem p-Nitranilin (XV). 1 g kristallwasserhaltiges Dinatriumsalz der 1-Naphtol-2,3,4,6-tetrasulfosäure wird unter Zusatz von 5 g krist. Natriumacetat in 20 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, dann unter gutem Rühren tropfenweise mit 20 cm<sup>3</sup> 0,1-n. p-Nitrophenyldiazoniumchlorid-Lösung bei 15° versetzt. Der Azofarbstoff beginnt sich sofort in rotbraunen

Flocken abzuschneiden. Nach Stehen über Nacht ist keine Diazoverbindung mehr nachweisbar. Der abgesaugte, mit verdünnter Kochsalzlösung, dann mit verdünntem Alkohol, schliesslich mit reinem Alkohol und Äther gewaschene Farbstoff wiegt nach dem Trocknen auf dem Wasserbad im Vakuum 1,07 g. Wie schon oben erwähnt, ist dieses Produkt nicht einheitlich. Neben dem gewünschten Farbstoff XV enthält es auch etwas vom um eine Sulfogruppe ärmeren Farbstoff XIV. Durch Lösen in heissem Wasser und Wiederabscheiden mit wenig Kochsalzlösung wird nur eine teilweise Reinigung erzielt. Auch Auskochen mit Alkohol bewirkt keine völlige Reinigung. Dagegen zeigte sich, dass durch Erwärmen mit stark verdünnter Salzsäure eine vollständige Abscheidung der Nebenprodukte erreicht werden kann. Der vorgereinigte Farbstoff wurde daher in 100 cm<sup>3</sup> heissem Wasser gelöst, filtriert und bei 80° mit 10 cm<sup>3</sup> 2-n. Salzsäure versetzt. Nach einiger Zeit schied sich ein voluminöser, brauner Niederschlag aus, der nach dem Erkalten abfiltriert wurde. Da aber beim Wiederaufwärmen auf 80° und Stehenlassen sich neuerdings ein Niederschlag bildete, wurde diese Operation noch dreimal wiederholt, bis nach erneutem Aufwärmen und Wiedererkalten keine Fällung mehr entstand. Die filtrierte Lösung wurde dann heiss mit 30 cm<sup>3</sup> gesättigter Kochsalzlösung versetzt. Nach dem Erkalten wurde der in feinen Nadeln abgeschiedene Farbstoff abgesaugt, mit stark verdünnter Kochsalzlösung, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und zur Analyse bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

23,39 mg Subst. gaben 27,31 mg BaSO<sub>4</sub>

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>12</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>Na<sub>3</sub> Ber. S 16,03% Gef. S 16,05%

Der Farbstoff löst sich in Wasser rein rot und schlägt beim Betupfen mit Natronlauge nach Blau um; sein Ba-Salz ist orangerot und in heissem Wasser etwas löslich. Im Gegensatz dazu löst sich der Farbstoff aus diazotiertem p-Nitranilin und 1-Naphtol-3,6-disulfosäure mehr orange und schlägt mit Alkalien nach Violett um; sein Ba-Salz ist in kochendem Wasser beinahe unlöslich.

1-Naphtol-2,3,6-trisulfosäure (XIIIa) aus 1-Naphtol-2,3,4,6-tetrasulfosäure. 5,4 g (0,01 Mol) Dinatriumsalz der 1-Naphtol-2,3,4,6-tetrasulfosäure mit 2 aq. wurden mit 1,4 g kalz. Soda und 110 cm<sup>3</sup> Methanol im Schliffkolben gut geschüttelt und 22 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der gelb gewordene Kolbeninhalt abgesaugt und der Filtrerrückstand auf der Nutsche mit verdünnter Kochsalzlösung, dann mit Alkohol gewaschen und auf dem Wasserbad im Vakuum getrocknet. Erhalten: 3,3 g. Das Filtrat gibt mit BaCl<sub>2</sub> eine starke Fällung von BaSO<sub>4</sub>.

Zur Überführung ins besser kristallisierende K-Salz wurden 3 g dieses Na-Salzes mit 25 cm<sup>3</sup> 25-proz. KCl-Lösung unter Zusatz von etwas Aktivkohle aufgekocht und heiss filtriert. Beim Erkalten kristallisierte das Trikaliumsalz der 1-Naphtol-2,3,6-trisulfosäure in farblosen Nadeln aus. Zur Analyse wurde dreimal aus Wasser umkristallisiert.

3,700 mg im gew. Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknete Substanz verloren im Hochvakuum bei 80° 0,229 mg. Die übrigbleibenden 3,471 mg gaben 3,053 mg CO<sub>2</sub>, 0,336 mg H<sub>2</sub>O und 1,810 mg Rückstand (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); 3,064 mg bei 80° im Hochvakuum getrocknete Substanz verbrauchten 1,824 cm<sup>3</sup> KJO<sub>3</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>O<sub>10</sub>S<sub>3</sub>K<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O Ber. H<sub>2</sub>O 6,74% Gef. H<sub>2</sub>O 6,19%

C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>O<sub>10</sub>S<sub>3</sub>K<sub>3</sub> Ber. C 24,08 H 1,01 K 23,50 S 19,29%

Gef. „ 23,92 „ 1,08 „ 23,40 „ 19,04%

Natrium- und Kaliumsalz der 1-Naphtol-2,3,6-trisulfosäure geben mit FeCl<sub>3</sub> eine reinblaue Färbung, die beim Erwärmen nach Grünblau umschlägt. Mit diazotiertem p-Nitranilin entsteht unter Verdrängung der Sulfogruppe in 2 ein orange löslicher, mit Natronlauge nach Violett umschlagender Farbstoff, der ein sehr schwer lösliches Bariumsalz gibt und identisch ist mit dem aus der gleichen Diazoverbindung mit 1-Naphtol-3,6-disulfosäure entstehenden Farbstoff.

1-Naphtol-3,4,6-trisulfosäure (XIIIb) aus 1-Naphtol-2,3,4,6-tetrasulfosäure. 4 g 1-Naphtol-2,3,4,6-tetrasulfosaures Kalium wurden bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren in 20 cm<sup>3</sup> 20-proz. Ammoniak eingetragen, einige Stunden

gerührt und dann 5 Tage stehen gelassen. Der entstandene, im wesentlichen anorganische, mit  $\text{BaCl}_2$  eine starke Fällung gebende Niederschlag wurde abgesaugt und das Filtrat zur Entfernung des Ammoniaks zuerst über freier Flamme, dann auf dem Wasserbad bis auf ein Gesamtgewicht von ca. 6 g eingedampft. Beim Erkalten entstand ein dicker Brei, der abgesaugt, erst mit 80-proz., dann mit reinem Alkohol, schliesslich mit Äther gewaschen und getrocknet wurde. Erhalten: 1,63 g.

Das Ammoniumsalze enthaltende Produkt wurde zur Überführung in einheitliches Kaliumsalz in 5 cm<sup>3</sup> Wasser unter Zusatz von 1 g Kaliumcarbonat gelöst und über freier Flamme bis zum völligen Verschwinden des Ammoniakgeruchs gekocht. Dann wurde mit 1 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure angesäuert, worauf sofort Kristallisation begann. Das nach dem Erkalten abgesaugte, gewaschene und getrocknete Produkt wog 1,17 g. Zur Analyse wurde es nochmals aus 4 cm<sup>3</sup> Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert. Es wurde so in farblosen, zu kugligen Aggregaten vereinigten Nadeln erhalten, die sich als stickstofffrei erwiesen und bei der Analyse auf das Trikaliumsalz einer Naphtoltrisulfosäure stimmende Zahlen ergaben:

16,63 mg gaben 14,37 mg  $\text{CO}_2$ , 2,10 mg  $\text{H}_2\text{O}$  und 8,70 mg Rückstand ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_{10}\text{S}_3\text{K}_3$  Ber. C 24,08 H 1,01 K 23,50%

Gef. „ 23,58 „ 1,41 „ 23,48%

Die wässrige Lösung des 1-naphtol-3,4,6-trisulfosauren Kaliums gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine blaugrüne Färbung, die beim Erwärmen verblasst, ohne vorher umzuschlagen. Mit diazotiertem p-Nitranilin entsteht in Gegenwart von Natriumacetat oder von Hydrogencarbonat ohne Abspaltung einer Sulfogruppe der gleiche Farbstoff, wie er aus der 1-Naphtol-2,3,4,6-tetrasulfosäure unter Abspaltung der in 2 stehenden Sulfogruppe erhalten wird. Mit diazotiertem p-Aminoacetanilid tritt in sodaalkalischer Lösung Kupplung ein unter Bildung eines blauen Farbstoffs, der dem aus der gleichen Diazoverbindung mit 1-Naphtol-3,6-disulfosäure entstehenden Farbstoff sehr ähnlich ist. Er unterscheidet sich von letzterem jedoch durch viel geringere Löslichkeit in Methanol und dadurch, dass die auf Filterpapier gegossene wässrige Lösung schon beim Betupfen mit Sodalösung nach Blassgelb umschlägt, während der Vergleichsfarbstoff erst mit Natronlauge diesen Umschlag zeigt.

Überführung der 1-Naphtol-2,3,4,6-tetrasulfosäure in Penta- und Hexachlornaphtalin. 3 g durch Erhitzen im Hochvakuum auf 140° entwässertes und fein gepulvertes Dinatriumsalz der 1-Naphtol-2,3,4,6-tetrasulfosäure wurden im Bombenrohr portionenweise zu 35 cm<sup>3</sup> reinem Thionylchlorid zugesetzt und möglichst gleichmässig angeschlämmt. Dann wurde zugeschmolzen und 24 Stunden auf 232° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt auf gut bewegtes Eiswasser gegossen. Der nach einigem Rühren entstehende, klebrige Niederschlag von Chlornaphtalinen wurde abgenutscht, mit destilliertem Wasser gewaschen und bei Zimmertemperatur im Vakuum getrocknet. Erhalten: 3,1 g Rohprodukt.

Die aus mehreren solchen Ansätzen insgesamt erhaltenen 9,8 g Rohpentachlornaphtalin wurden, in Petroläther-Benzol 1:1 gelöst, an 350 g Aluminiumoxyd nach Brockmann chromatographiert und mit Petroläther vom Sdp. 60–90° eluiert. Dabei wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion	Lösungs- mittelmenge cm <sup>3</sup>	Erhalten g	Habitus	Smp.
1	370	—	—	—
2	800	2,45	Nadeln	104–124°
3	800	3,48	Nadeln	133–150°
4	800	0,54	Nadeln	137–150°
5	800	0,09	Nadeln	150–164°
6	800	—	—	—

Bei weiterem Eluieren mit Benzol wurden nur ölige, stark gefärbte Produkte erhalten, die nicht weiter verarbeitet wurden.

Aus einem Teil von Fraktion 3 wurde durch zweimaliges Sublimieren im Hochvakuum bei 120° und anschliessendes Umkristallisieren aus Benzol analysenreines 1,2,3,4,6-Pentachlornaphtalin erhalten, das bei 150—151° schmilzt.

20,65 mg gaben 49,42 mg AgCl

$C_{10}H_3Cl_5$  Ber. Cl 59,01% Gef. Cl 59,20%

Mit der rohen Fraktion 3 vorgenommene Analysen zeigten, dass diese neben Pentachlor- auch Hexachlornaphtalin enthalten muss. Um dieses mit Sicherheit nachzuweisen, oxydierten wir 2,5 g der rohen Fraktion 3 durch vierstündiges Erhitzen im Bombenrohr auf 100° mit 30 g Salpetersäure (sp. G. 1,5). Beim Erkalten kristallisierte aus der konz. Salpetersäure 1,2,3,4,6,7-Hexachlornaphtochinon-(5,8) in goldgelben Blättchen aus, die auf einer Glasnutsche abfiltriert wurden. Nach dem Waschen mit 1 l heissem Wasser und Trocknen im Vakuum bei 80° wurden 0,3 g des Chinons erhalten, das nach viermaligem Umkristallisieren aus Chloroform-Alkohol bei 216—217° schmolz.

21,58 mg Subst. gaben 25,92 mg  $CO_2$  und 0,18 mg  $H_2O$

18,90 mg Subst. gaben 44,62 mg AgCl

$C_{10}O_2Cl_6$  Ber. C 32,91 H 0 Cl 58,13%

Gef. „ 32,78 „ 0,10 „ 58,40%

Das Filtrat vom Hexachlornaphtochinon gab beim Verdünnen mit 300 cm<sup>3</sup> Wasser einen gelben, flockigen Niederschlag, der nach Waschen mit 3 l heissem Wasser zur Entfernung mitentstandener Tetrachlorphtalsäure und nach Trocknen im Vakuum auf dem Wasserbad 1,07 g wog. Auch nach dreimaligem Umkristallisieren aus Chloroform-Alkohol blieb der Schmelzpunkt unscharf (ca. 156—170°) und die Analyse zeigte, dass ein Gemisch von Penta- und Hexachlornaphtochinon vorlag.

Eine weitere Probe Rohpentachlornaphtalin der Fraktionen 3 und 4 (1,4 g) wurde im Bombenrohr mit 20 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (sp. G. 1,2) 6 Stunden auf 205—210° erhitzt. Beim Erkalten kristallisierte die gebildete Tetrachlorphtalsäure in Form farbloser Nadeln, die durch eine Glasnutsche abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und im Vakuum bei 50° getrocknet wurden. Erhalten: 1,0 g; Smp. 249° u. Zers. Lässt sich im Hochvakuum sublimieren und aus heissem Wasser umkristallisieren.

22,56 mg Subst. gaben 25,88 mg  $CO_2$  und 1,22 mg  $H_2O$

$C_8H_2O_4Cl_4$  Ber. C 31,61 H 0,66% Gef. C 31,31 H 0,61%

1,3-Dioxynaphtalin-2,4,6-trisulfosäure (XXI). 182 g ( $\frac{1}{3}$  Mol) Dinatriumsalz der 1-Naphtol-2,3,4,6-tetrasulfosäure mit 2 aq. wurden allmählich einer Lösung von 280 g wasserfreiem Kaliumcarbonat in 550 cm<sup>3</sup> Wasser zugesetzt und das Ganze 7 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die intensiv gelb gewordene Lösung wurde mit Tierkohle behandelt und heiss filtriert, dann mit 200 cm<sup>3</sup> Eisessig angesäuert. Das als weisses, lockeres Kristallpulver ausfallende Trikaliumsalz der 1,3-Dioxynaphtalin-2,4,6-trisulfosäure wurde abgenutscht, mit verdünntem, dann mit reinem Alkohol gewaschen und im Vakuum auf dem Wasserbad getrocknet. Ausbeute: 175 g.

Die wässrige Lösung des Trikaliumsalzes gibt mit  $FeCl_3$  eine Blaufärbung. Sie kuppelt mit p-Nitrophenyldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat unter Abspaltung einer Sulfogruppe zu einem gelben Farbstoff.

Zur Analyse wurde das Präparat dreimal aus Wasser umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Vakuum bei Zimmertemperatur enthält es 1 Mol Kristallwasser, das bei 130° entweicht.

20,80 mg Subst. (24 Std. im Hochvakuum bei 140° getrocknet) gaben 17,82 mg  $CO_2$  und 1,85 mg  $H_2O$

$C_{10}H_5O_{11}S_3K_3$  Ber. C 23,33 H 0,98% Gef. C 23,38 H 1,00%

20,96 mg Subst. (48 Std. im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet) gaben

27,77 mg  $BaSO_4$

$C_{10}H_5O_{11}S_3K_3 \cdot 1H_2O$  Ber. S 18,06% Gef. S 18,20%

1,3-Dioxynaphtalin-6-sulfosäure (XXVIII) aus 1,3-Dioxynaphtalin-2,4,6-trisulfosäure. 177 g ( $\frac{1}{3}$  Mol) Trikaliumsalz der 1,3-Dioxynaphtalin-2,4,6-trisulfosäure wurden mit 150 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und 230 cm<sup>3</sup> Wasser 8 Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei erst nach 2–3 Stunden völlige Lösung eintrat. Aus der heiss filtrierten Lösung kristallisierte beim Erkalten das Kaliumsalz der 1,3-Dioxynaphtalin-6-sulfosäure in braunroten, rhombischen Kristallen aus, die abgenußt, mit Alkohol und Äther gewaschen und auf dem Wasserbad im Vakuum getrocknet wurden. Ausbeute: 75 g entspr. 81%.

Das Kaliumsalz der 1,3-Dioxynaphtalin-6-sulfosäure lässt sich durch Umkristallisation aus wenig Wasser oder aus wässrigem Alkohol unter Zusatz von Aktivkohle fast farblos erhalten. Es kuppelt mit p-Nitrophenyldiazoniumchlorid in Gegenwart von Acetat zu einem gelben, schwerlöslichen Farbstoff.

20,80 mg Subst. gaben 32,81 mg CO<sub>2</sub>, 4,87 mg H<sub>2</sub>O und 6,49 mg Rückstand (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

22,22 mg Subst. gaben 18,60 mg BaSO<sub>4</sub>

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>SK Ber. C 43,15 H 2,54 K 14,05 S 11,52%

Gef. „ 43,05 „ 2,62 „ 14,00 „ 11,50%

Wenn man das oben verwendete Reaktionsgemisch, statt 8 Stunden zu kochen, nur 4 Stunden auf 80° unter Rühren erwärmt, so entstehen neben der Monosulfosäure reichliche Mengen der 1,3-Dioxynaphtalin-2(?),6-disulfosäure, die in Form ihres selbst in heissem Wasser schwerlöslichen Ba-Salzes aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden kann. Das aus dem Ba-Salz durch Umsetzung mit Kaliumcarbonat erhaltliche K-Salz kristallisiert aus wenig Wasser in farblosen Nadelchen, die mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat zu einem lebhaft orangen Farbstoff kuppeln, der zwar in reinem Wasser leicht löslich ist, aber — im Gegensatz zum entsprechenden Farbstoff aus der Monosulfosäure — schon durch sehr wenig Kochsalz praktisch vollständig gefällt wird.

17,70 mg Subst. gaben 19,47 mg CO<sub>2</sub>, 2,43 mg H<sub>2</sub>O und 7,72 mg Rückstand (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>K<sub>2</sub> Ber. C 30,22 H 1,53 K 19,72%

Gef. „ 30,02 „ 1,54 „ 19,57%

1,3-Dimethoxynaphtalin-6-sulfosäure. Zu einer Lösung von 5,56 g (0,02 Mol) 1,3-dioxynaphtalin-6-sulfosäurem Kalium und 8 g Kaliumhydroxyd in 35 cm<sup>3</sup> dest. Wasser wurden unter Rühren 17 cm<sup>3</sup> Dimethylsulfat innerhalb einer Stunde zuge tropft, wobei die Temperatur von selbst auf 60° stieg. Nach Zugabe von weiteren 4 g Kaliumhydroxyd wurde noch eine Stunde bei 60° gerührt. Beim Erkalten schied sich der Hauptteil des 1,3-dimethoxynaphtalin-6-sulfosauren Kaliums kristallin aus. Es wurde abfiltriert, mit wenig Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und im Vakuum auf dem Wasserbad getrocknet. Erhalten: 4,5 g. Durch Neutralisieren des Filtrats mit Salzsäure und Einengen auf dem Wasserbad wurden weitere 1,9 g Kaliumsalz erhalten, das jedoch stark mit anorganischen Salzen verunreinigt war.

1,3-Dimethoxy-chlornaphtalin-6-sulfochlorid. 4 g Kaliumsalz der 1,3-Dimethoxynaphtalin-6-sulfosäure wurden mit 10 g PCl<sub>5</sub> und 20 cm<sup>3</sup> POCl<sub>3</sub> gut gemischt. Die unter starker Erwärmung sofort einsetzende Reaktion wurde durch 2stündiges Kochen am Rückflusskühler zu Ende geführt. Der beim Ausgießen des erkalten Reaktionsgemisches auf 350 cm<sup>3</sup> stark bewegtes Eiswasser entstehende gelbe, klebrige Niederschlag von 1,3-Dimethoxy-chlornaphtalin-6-sulfochlorid wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 50° getrocknet. Erhalten: 2,3 g.

Das Rohprodukt wurde zuerst aus hochsiedendem Petroläther, darauf viermal aus Eisessig umkristallisiert. Es stellte dann gelbe, bei 168–169° schmelzende Nadeln dar. Ein in gleicher Weise aus einer 1,3-Dioxynaphtalin-6-sulfosäure anderer Herkunft (vgl. S. 506) hergestelltes Vergleichspräparat zeigte genau die gleichen Eigenschaften und gab keine Schmelzpunktsdepression.

21,48 mg Subst. gaben 35,19 mg CO<sub>2</sub> und 6,12 mg H<sub>2</sub>O

22,79 mg Subst. gaben 20,30 mg AgCl

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>S Ber. C 44,87 H 3,14 Cl 22,09%

Gef. „ 44,71 „ 3,19 „ 22,03%

1-Amino-3-oxynaphtalin-2,4,6-trisulfosäure (XXII). 22 g (0,04 Mol) Trikaliumsalz der 1,3-Dioxynaphtalin-2,4,6-trisulfosäure wurden im Drehautoklaven mit 70 g 25-proz. Ammoniak und 70 g Ammoniumsulfid-Lösung<sup>1)</sup> übergossen, innert 2 Stunden auf 145° aufgeheizt und 5 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Der Druck stieg auf 19 Atm. Nach dem Erkalten wurde die gelbe Lösung in ein Becherglas gegossen, über freier Flamme auf ca. 150 cm<sup>3</sup> eingeengt, mit Tierkohle aufgekocht und heiss filtriert. Das gelbe Filtrat wurde noch heiss mit konz. Salzsäure schwach angesäuert und 1 Tag bei 0° stehen gelassen. Das in sternförmig gruppierten Nadeln ausgeschiedene Dikaliumsalz der 1-Amino-3-oxynaphtalin-2,4,6-trisulfosäure wurde abfiltriert, mit verdünntem, dann mit reinem Alkohol gewaschen und im Vakuum bei 80° getrocknet. Erhalten: 5,5 g. Im Filtrat bewirkte ein weiterer Zusatz von KCl keine Abscheidung mehr. Zur Analyse wurde das Produkt viermal aus Wasser umkristallisiert und 6 Stunden im Hochvakuum bei 130° getrocknet.

19,63 mg Subst. gaben 18,22 mg CO<sub>2</sub>, 3,40 mg H<sub>2</sub>O und 6,92 mg Rückstand (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

22,11 mg Subst. gaben 0,55 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (10°, 722 mm)

C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> O <sub>10</sub> NS <sub>3</sub> K <sub>2</sub>	Ber. C 25,26	H 2,12	K 16,42	N 2,95%
	Gef. „ 25,33	„ 1,94	„ 16,20	„ 2,86%

Zur Schwefelbestimmung wurde nur bei 18° im Hochvakuum getrocknet; die Substanz enthält dann noch 3 H<sub>2</sub>O.

19,83 mg Subst. gaben 26,43 mg BaSO<sub>4</sub>

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>10</sub>NS<sub>3</sub>K<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O Ber. S 18,39% Gef. S 18,31%

1,3-Diaminonaphtalin-2,4,6-trisulfosäure (XXIII). 80 g (0,15 Mol) Trikaliumsalz der 1,3-Dioxynaphtalin-2,4,6-trisulfosäure wurden mit 140 g 25-proz. Ammoniak und 140 g Ammoniumsulfid-Lösung<sup>1)</sup> im Drehautoklaven 16 Stunden auf 142° erhitzt. Die stark gelb gefärbte Lösung wurde auf dem Wasserbad eingeengt, bis sie neutral reagierte und alles Ammoniak verflüchtigt war. Nach kurzem Aufkochen mit Aktivkohle wurde filtriert und das Filtrat weiter auf 120 cm<sup>3</sup> eingeengt, dann mit 10 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure angesäuert. Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das in Nadeln auskristallisierte Dikaliumsalz der 1,3-Diaminonaphtalin-2,4,6-trisulfosäure abfiltriert, mit verdünntem, dann mit reinem Alkohol gewaschen und auf dem Wasserbad im Vakuum getrocknet. Erhalten: 48 g entspr. 67% d. Th.

Zur weiteren Reinigung wurde das etwas gelbliche, in alkalischer Lösung schwach blaugrün fluoreszierende Rohprodukt in der 2,5fachen Menge kochenden Wassers gelöst, filtriert, mit einigen Tropfen verd. Salzsäure eben kongosauer gestellt und mit dem gleichen Volumen 25-proz. KCl-Lösung versetzt. Beim Erkalten entsteht eine reichliche Kristallisation gut ausgebildeter, sternförmig gruppierter Nadeln. Zur Analyse wurde das Präparat dreimal aus heissem Wasser umkristallisiert und schliesslich 10 Stunden im Hochvakuum bei 130° getrocknet.

28,86 mg Subst. gaben 19,14 mg CO<sub>2</sub>, 3,39 mg H<sub>2</sub>O und 7,66 mg Rückstand (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

22,07 mg Subst. gaben 1,13 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 731 mm)

22,72 mg Subst. gaben 33,10 mg BaSO<sub>4</sub>

C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>9</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub> K <sub>2</sub>	Ber. C 25,31	H 1,70	K 16,48	N 5,90	S 20,27%
	Gef. „ 25,04	„ 1,82	„ 16,48	„ 5,80	„ 20,01%

Von einem ohne Vakuum im Dampftrockenschrank getrockneten Präparat gaben 15,70; 17,69 mg Subst. 0,77; 0,90 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 726 mm; 26°, 726 mm).

1 g Subst. verbrauchte 19,8 cm<sup>3</sup> 0,1-n. p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid-Lösung.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>K<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O Ber. N 5,49% Mol.-Gew. 510 Gef. N 5,37; 5,55% Mol.-Gew. 505

Das reine Produkt ist völlig farblos und löst sich auch in Alkali farblos und ohne Fluoreszenz. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmus kräftig sauer, gegen Kongo

<sup>1)</sup> Herstellung durch Sättigen von 250 g 25-proz. Ammoniak mit SO<sub>2</sub> und Vermischen der entstandenen Ammoniumhydrogensulfid-Lösung mit 250 g 25-proz. Ammoniak.



neutral. Beim Erwärmen mit verdünnter Mineralsäure werden nacheinander die beiden Sulfogruppen in 2 und 4 abgespalten. Bei der Aufarbeitung ist daher eine länger dauernde Einwirkung von Mineralsäure zu vermeiden. In Gegenwart von Natriumacetat kuppelt die Diaminosäure mit diazotiertem p-Nitranilin sofort unter Abspaltung einer Sulfogruppe zu einem violetten Farbstoff, der sich nach kurzem Stehen praktisch vollständig abscheidet. Die gleichzeitige Bildung eines roten, leichter löslichen Farbstoffs würde die Anwesenheit von Verunreinigungen anzeigen. Durch Umkristallisieren aus viel kochender, 5-proz. Kochsalzlösung erhält man den Farbstoff in schönen, violetten Nadeln.

1,3-Diaminonaphthalin-6-sulfosäure (XXV) aus 1,3-Diaminonaphthalin-2,4,6-trisulfosäure. 10 g Dikaliumsalz der 1,3-Diaminonaphthalin-2,4,6-trisulfosäure wurden mit 25 cm<sup>3</sup> 2-n. Salzsäure 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach ein-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die in feinen Nadeln auskristallisierte 1,3-Diaminonaphthalin-6-sulfosäure abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 80° im Vakuum getrocknet. Erhalten: 4,85 g entspr. 96% d. Th. Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem dagegen gut löslich und kristallisiert daraus in farblosen Nadeln, die sich bei längerem Stehen an der Luft rotbraun färben. Zur Analyse wurde die Säure dreimal aus Wasser umkristallisiert.

18,67 mg Subst. gaben 34,30 mg CO<sub>2</sub> und 6,78 mg H<sub>2</sub>O

22,82 mg Subst. gaben 2,48 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 723 mm)

23,72 mg Subst. gaben 23,39 mg BaSO<sub>4</sub>

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S Ber. C 50,41 H 4,23 N 11,76 S 13,46%

Gef. „ 50,14 „ 4,06 „ 12,04 „ 13,54%

1-Oxy-3-aminonaphthalin-4,6-disulfosäure (XXVI). In einem Drehautoklaven wurden 55 g (0,1 Mol) Dinatriumsalz der 1-Naphthol-2,3,4,6-tetrasulfosäure mit 140 cm<sup>3</sup> 25-proz. Ammoniak innert 1 Stunde auf 115° erhitzt und 4 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Druck 7,5 Atm. Nach dem Erkalten wurde der Autoklaveneinhalt in ein Becherglas gegossen, das überschüssige Ammoniak über freier Flamme abgetrieben und die neutral gewordene Lösung mit Aktivkohle aufgeköcht und heiss filtriert. Das Filtrat wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und heiss mit 10 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure angesäuert, worauf das Mononatriumsalz der 1-Oxy-3-aminonaphthalin-4,6-disulfosäure kristallin ausfiel. Das abfiltrierte, mit Methanol gewaschene und im Vakuum bei 80° getrocknete Rohprodukt wog 30,1 g. Das Filtrat gab mit BaCl<sub>2</sub> eine starke Fällung. Zur Analyse wurde das Produkt dreimal aus Wasser umkristallisiert, wobei ein Teil der Disulfosäure durch Abspaltung von Sulfogruppen verloren ging.

17,98 mg Subst. gaben 23,25 mg CO<sub>2</sub> und 4,38 mg H<sub>2</sub>O

17,89 mg Subst. gaben 0,71 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 720 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>NS<sub>2</sub>Na Ber. C 35,17 H 2,36 N 4,10%

Gef. „ 35,29 „ 2,73 „ 4,39%

1-Oxy-3-aminonaphthalin-6-sulfosäure (XXVII). 10 g Mononatriumsalz der 1-Oxy-3-aminonaphthalin-4,6-disulfosäure wurden mit 25 cm<sup>3</sup> 2-n. HCl und 20 cm<sup>3</sup> Wasser 4½ Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Schon nach halbstündigem Kochen begann die Abscheidung der 1-Oxy-3-aminonaphthalin-6-sulfosäure. Nach dem Erkalten wurde diese abfiltriert, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und im Vakuum auf dem Wasserbad getrocknet. Erhalten: 3,4 g. Das Filtrat gab mit BaCl<sub>2</sub> eine sehr starke Fällung.

Die 1-Oxy-3-aminonaphthalin-6-sulfosäure ist in Wasser selbst in der Hitze unlöslich; in Alkalien löst sie sich mit starker, grüner Fluoreszenz. Zur Herstellung eines analysenreinen Präparats wurde die Säure durch genaue Neutralisation mit Kaliumcarbonat in Lösung gebracht und durch Ansäuern in der Hitze in Form gelblicher Nadeln wieder ausgefällt.

22,78 mg Subst. gaben 41,76 mg CO<sub>2</sub> und 8,07 mg H<sub>2</sub>O

23,98 mg Subst. gaben 1,26 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 726 mm)

20,49 mg Subst. gaben 20,03 mg BaSO<sub>4</sub>

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>NS Ber. C 50,20 H 3,79 N 5,86 S 13,39%

Gef. „ 50,03 „ 3,97 „ 5,91 „ 13,43%

1,3-Dioxynaphtalin-6-sulfosäure (XXVIII) aus 1-Oxy-3-aminonaphtalin-4,6-disulfosäure. 10 g Mononatriumsalz der 1-Oxy-3-aminonaphtalin-4,6-disulfosäure und 5 g Kaliumhydroxyd wurden in 30 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt, wobei sofort Ammoniak entwich. Nach vierstündigem Sieden am Rückflusskühler wurde mit Salzsäure angesäuert und weitere 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das beim Erkalten auskristallisierende, rötliche Kaliumsalz der 1,3-Dioxynaphtalin-6-sulfosäure wurde nach 24stündigem Stehen abfiltriert, mit wenig verdünnter Kaliumchloridlösung, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum auf dem Wasserbad getrocknet. Es erwies sich als identisch mit dem durch Kochen der 1,3-Dioxynaphtalin-2,4,6-trisulfosäure mit Salzsäure erhaltenen Präparat. Ausbeute: 2,4 g. Zur Analyse wurde das Rohprodukt viermal aus 50-proz. Alkohol umkristallisiert.

20,12 mg Subst. gaben 31,75 mg CO<sub>2</sub> und 4,92 mg H<sub>2</sub>O

24,37 mg Subst. gaben 20,48 mg BaSO<sub>4</sub>

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>SK Ber. C 43,16 H 2,54 S 11,52%

Gef. „ 43,06 „ 2,73 „ 11,54%

4-Nitroso-1,3-diaminonaphtalin-2,6-disulfosäure (XXX), 5,1 g (0,01 Mol) kristallwasserhaltiges Dikaliumsalz der 1,3-Diaminonaphtalin-2,4,6-trisulfosäure wurden in 60 cm<sup>3</sup> Wasser unter Zusatz der zur Neutralisation gegen Lackmus eben nötigen Menge n. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gelöst, mit 0,9 g Kaliumnitrit versetzt und in ein eisgekühltes Gemisch von 18 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und 45 cm<sup>3</sup> Wasser unter gutem Rühren sehr langsam (innert etwa 1 Stunde) eingetropfelt. Die Lösung färbte sich sofort gelb. Etwa ½ Stunde nach beendetem Zutropfen war kein Nitrit mehr nachweisbar, und es begann die Abscheidung eines gelben, kristallinischen Niederschlags, die durch Zusatz von 15 g Kaliumchlorid vervollständigt wurde. In keinem Zeitpunkt war eine Diazoverbindung nachweisbar. Nach Stehen über Nacht wurde der reingelbe, aus Büscheln kleiner Nadelchen bestehende Niederschlag abgesaugt, mit 12-proz., dann mit 5-proz. Kaliumchloridlösung, schliesslich mit Methanol und Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Erhalten: 3,81 g. Das Filtrat gab mit Bariumchlorid eine starke Fällung (nach dem Auswaschen und Trocknen 2,35 g BaSO<sub>4</sub> = 0,01 Mol). Zur Analyse wurde das Produkt, dessen wässrige Lösung gegen Lackmus sauer, gegen Kongo neutral reagiert, aus der vierfachen Menge kochenden Wassers umkristallisiert und im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet. Eine Probe verlor bei weiterem vierstündigem Trocknen im Hochvakuum bei 100° 4,95% ihres Gewichts (für 1 aq berechnet 4,47%).

22,99 mg Subst. gaben 25,15 mg CO<sub>2</sub>, 5,62 mg H<sub>2</sub>O und 4,91 mg Rückstand (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

19,54 mg Subst. gaben 1,84 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 722 mm)

21,69 mg Subst. gaben 26,01 mg BaSO<sub>4</sub>

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>K<sub>2</sub>·1H<sub>2</sub>O Ber. C 29,78 H 2,48 N 10,42 S 15,88 K 9,68%

Gef. „ 29,85 „ 2,74 „ 10,35 „ 16,43 „ 9,58%

4-Nitroso-1,3-diaminonaphtalin-6-sulfosäure (XXXI). 2,27 g Monokaliumsalz der 4-Nitroso-1,3-diaminonaphtalin-2,6-disulfosäure wurden mit 11 cm<sup>3</sup> Wasser und 22 cm<sup>3</sup> 2-n. Salzsäure 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Schon nach etwa 10 Minuten begann die Abscheidung gelb-oranger Nadelchen. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und im Dampftrockenschrank getrocknet. Erhalten: 1,36 g. Aus dem Filtrat wurden durch Bariumchlorid 1,15 g BaSO<sub>4</sub> gefällt. Zur Analyse wurde das Produkt teils durch Umkristallisieren aus sehr viel kochendem Wasser (ca. 3 l auf 1 g), teils über das Kaliumsalz durch Lösen in etwa der 10fachen Menge heissen Wassers unter Zusatz der nötigen Menge Kaliumcarbonat und Versetzen mit dem gleichen Volumen 25-proz. Kaliumchloridlösung, Abfiltrieren nach dem Erkalten, Wiederlösen in heissem Wasser und Ausfällen mit verd. Salzsäure gereinigt.

20,98 mg Subst. gaben 34,41 mg CO<sub>2</sub> und 7,17 mg H<sub>2</sub>O

20,44; 12,64 mg Subst. gaben 2,93; 1,78 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 712 mm; 25°, 722 mm)

22,54; 20,36 mg Subst. gaben 20,04; 17,99 mg BaSO<sub>4</sub>

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S Ber. C 44,94 H 3,37 N 15,73 S 11,98%

Gef. „ 44,75 „ 3,83 „ 15,35; 15,38 „ 12,21; 12,14%

4-Nitroso-1,3-dioxynaphtalin-6-sulfosäure (XXXII). 2,6 g 4-Nitroso-1,3-diaminonaphtalin-6-sulfosäure wurden in 20 cm<sup>3</sup> Wasser unter Zusatz von 3,0 g Kaliumhydroxyd gelöst und 10 Stunden auf kochendem Wasserbad erwärmt, wobei lebhaftes Ammoniakentwicklung auftrat. Zur Entfernung des Ammoniaks wurde zuletzt kurze Zeit über freier Flamme gekocht; dann wurde heiss filtriert, mit 6 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure angesäuert und noch heiss mit 30 cm<sup>3</sup> 25-proz. Kaliumchloridlösung versetzt. Sehr bald begann die Abscheidung gelber, kugliger Kristallaggregate, die nach Stehen über Nacht abgesaugt, mit verdünnter Kaliumchloridlösung, dann mit Alkohol gewaschen und im Dampftrockenschrank getrocknet wurden. Erhalten: 2,45 g. Zur Analyse wurde das Rohprodukt nochmals in wenig heissem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gelöst und mit dem gleichen Volumen 25-proz. Kaliumchloridlösung wieder abgeschieden.

18,03 mg Subst. gaben 0,70 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 729 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>NSK Ber. N 4,56% Gef. N 4,27%

Zum Vergleich wurde das gleiche Produkt durch Nitrosierung von 1,3-Dioxynaphtalin-6-sulfosäure wie folgt hergestellt:

3,5 g (1/80 Mol) 1,3-dioxynaphtalin-6-sulfosaures Kalium wurden in 75 cm<sup>3</sup> Wasser heiss gelöst, unter Rühren in Eis abgekühlt, wobei ein kleiner Teil sich abschied, mit 15 cm<sup>3</sup> 2-n. Salpetersäure und 25 g Eis versetzt; dazu wurde bei 0° unter lebhaftem Rühren eine Lösung von 0,88 g Natriumnitrit in 20 cm<sup>3</sup> Wasser sehr langsam (innert <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunden) zugetropft. Die Nitritreaktion verschwand sofort. Die entstandene klare, gelbe Lösung wurde mit 10 g Kaliumhydroxyd versetzt, <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunde auf kochendem Wasserbad erwärmt<sup>1)</sup>, dann nach Zusatz von 20 g Kaliumchlorid mit 15 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure angesäuert. Beim Erkalten begann bald Kristallisation, die aber erst nach Stehen über Nacht beendet ist. Erhalten 2,32 g blassgelbes, feinkristallinisches Pulver. Zur völligen Reinigung wurde das Produkt aus 30 cm<sup>3</sup> kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert. Es zeigt dann genau die gleichen Eigenschaften wie das aus 4-Nitroso-1,3-diaminonaphtalin-6-sulfosäure erhaltene Präparat. Insbesondere geben beide das charakteristische, gut kristallisierende, schwerlösliche, orangefarbige Silbersalz; ihre hellgelbe Lösung wird durch Eisen(II)-sulfat tiefgrün, durch Eisen(III)-chlorid dunkelbraun, durch Nickelsulfat orange gefärbt.

4-Amino-1,3-dioxynaphtalin-6-sulfosäure (XXXIII). 1,2 g 4-nitroso-1,3-dioxynaphtalin-6-sulfosaures Kalium wurden in kleinen Portionen unter Rühren in eine fast zum Sieden erhitzte Lösung von 4 g Zinnchlorür in 10 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und 10 cm<sup>3</sup> Wasser eingetragen. Es tritt sehr rasch Entfärbung ein, im Anfang auch Lösung, später Abscheidung eines kristallinischen Niederschlags. Nach dem Erkalten wurde der schwach bräunliche Brei abgesaugt, mit etwas Salzsäure enthaltendem Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und im Dampftrockenschrank getrocknet. Erhalten: 0,74 g. Zur Analyse wurde das Präparat aus 80 cm<sup>3</sup> siedendem Wasser unter Zusatz von 4 cm<sup>3</sup> 2-n. Salzsäure umkristallisiert. Es stellt dann farblose, gut ausgebildete Nadeln dar, die sich in Sodalösung mit intensiv gelber Farbe leicht lösen. Auch in Natriumacetatlösung lösen sie sich zunächst mit gelber Farbe; beim Stehen wird aber die Lösung dichroitisch, in der Durchsicht grün, in der Aufsicht rot. Bei längerem Stehen tritt keine weitere Änderung ein.

18,62 mg Subst. gaben 0,92 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (30°, 725 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>NS Ber. N 5,49% Gef. N 5,31%

Zum Vergleich wurde das Produkt auch durch Reduktion des Monoazofarbstoffs aus diazotiertem Anilin und 1,3-Dioxynaphtalin-6-sulfosäure wie folgt hergestellt:

Die in üblicher Weise aus 0,93 g (0,01 Mol) Anilin erhaltene Diazolösung wurde innert 20 Minuten unter Rühren eingetropft in eine Lösung von 2,8 g 1,3-dioxynaphtalin-6-sulfosaurem Natrium in 100 cm<sup>3</sup> Wasser, die mit 3 g krist. Natriumacetat versetzt war. Fast sofort begann die Abscheidung eines orangen Niederschlags und die Diazover-

<sup>1)</sup> Durch diese Behandlung mit Alkali wird Ausbeute und Reinheit des Produkts wesentlich verbessert. Ob dabei eine Umlagerung erfolgt oder nur Nebenprodukte zerstört werden, wurde nicht untersucht.

bindung war unmittelbar nach beendetem Eintropfen verbraucht. Das Gemisch wurde auf 80° erwärmt, bei dieser Temperatur mit dem gleichen Volumen gesättigter Kochsalzlösung versetzt, nach dem Erkalten abgesaugt und mit verdünnter Kochsalzlösung gewaschen. Zur Reinigung wurde der Rohfarbstoff nochmals in 100 cm<sup>3</sup> Wasser kochend gelöst, heiss filtriert und mit dem gleichen Volumen gesättigter Kochsalzlösung wieder gefällt. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abgesaugt, mit verdünnter Kochsalzlösung, dann mit wenig Wasser, schliesslich mit Alkohol und Äther gewaschen und im Dampftrockenschrank getrocknet. Erhalten: 3,45 g.

1,15 g dieses Farbstoffs wurden in 50 cm<sup>3</sup> heissem Wasser gelöst und mit Dithionit in kleinen Anteilen versetzt, bis die Lösung nur noch hellgelb war und auf weiteren Zusatz von Dithionit nicht mehr heller wurde (verbraucht ca. 3,5 g Dithionit). Beim Erkalten trat reichliche Kristallisation von Nadeln ein, die nach Stehen über Nacht abgesaugt, mit etwas hydrogensulfithaltigem, dann mit reinem Wasser, schliesslich mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet wurden. Erhalten: 0,77 g. Durch Umkristallisieren aus 80 cm<sup>3</sup> kochendem Wasser unter Zusatz von 4 cm<sup>3</sup> 2-n. Salzsäure wurden 0,38 g farblose Nadeln erhalten, die mit dem aus der Nitroverbindung hergestellten Präparat in jeder Beziehung übereinstimmen.

1,3,4-Triaminonaphtalin-6-sulfosäure (XXXV) und deren Überführung in das entsprechende Amino-methylnaphtimidazol XXXVI. In eine kochende Lösung von 1,6 g 4-Nitroso-1,3-diaminonaphtalin-6-sulfosäure in 35 cm<sup>3</sup> Wasser und 15 cm<sup>3</sup> 2-n. Sodalösung wurden 2,5 g Natriumdithionit in kleinen Portionen eingetragen. Die reduzierte, jetzt hellgelbe Lösung wurde bei etwa 60° unter Schütteln allmählich mit 5 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid versetzt. Nachdem der Geruch des letzteren verschwunden war, wurden 25 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure zugegeben und das Gemisch 2 Stunden auf kochendem Wasserbad erwärmt. Es entstand zunächst eine schwache Trübung, dann begann sehr bald die Abscheidung eines reichlichen, deutlich kristallinischen Niederschlags. Dieser wurde nach dem Erkalten abgesaugt und mit Wasser gewaschen, dann in 50 cm<sup>3</sup> heissem Wasser unter Zusatz der eben nötigen Menge Sodalösung wieder gelöst, von ganz wenig abgeschiedenem Schwefel abfiltriert und noch heiss mit verd. Salzsäure angesäuert. Sofort schieden sich 1,2 g grauweiße, gut ausgebildete Nadelchen ab, die sich aus sehr viel kochendem Wasser umkristallisieren lassen. Sie sind dadurch gekennzeichnet, dass ihre Diazoverbindung mit sodaalkalischer R-Salz-Lösung nicht momentan, wohl aber nach einigen Sekunden zu einem sehr leicht aussalzbaren, violetten Farbstoff kuppelt, dessen wässrige Lösung sowohl mit Salzsäure als auch mit Natronlauge nach Rot umschlägt.

Zum Vergleich wurde das gleiche Produkt über den Monoazofarbstoff aus Diazobenzol und 1,3-Diaminonaphtalin-6-sulfosäure wie folgt hergestellt:

2,5 g 1,3-Diaminonaphtalin-6-sulfosäure wurden in 40 cm<sup>3</sup> Wasser unter Zusatz der eben nötigen Menge Sodalösung gelöst und mit 15 cm<sup>3</sup> 2-n. Natriumacetat-Lösung versetzt. Zu dieser Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhaftem Rühren die aus 0,93 g Anilin in üblicher Weise hergestellte Diazolösung langsam zutropft. Der Farbstoff begann sofort in braunen Flocken auszufallen. Nach halbstündigem Rühren wurden zur Vervollständigung der Abscheidung noch 50 cm<sup>3</sup> gesättigte Kochsalzlösung zugegeben, im kochenden Wasserbad aufgewärmt und unter Rühren wieder erkalten gelassen. Der abgesaugte und mit verdünnter Salzlösung gewaschene Farbstoff wurde ohne zu trocknen in 75 cm<sup>3</sup> Wasser unter Zusatz von 35 cm<sup>3</sup> 2-n. Sodalösung gelöst und bei 95–98° unter Rühren allmählich mit 5 g Natriumdithionit versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde noch heiss von einem geringen, braunen Rückstand abfiltriert. Zum hellgelben Filtrat wurden bei 50° unter Rühren 8 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid zutropft. Nach dem Erkalten wurde die mit Soda neutralisierte Lösung zur Entfernung des entstandenen Acetanilids ausgeäthert, dann mit 50 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure versetzt und 2 Stunden auf kochendem Wasserbad erwärmt. Dabei entstand ein reichlicher, deutlich kristallinischer Niederschlag, der wie das aus der Nitrosodiaminonaphtalinsulfosäure erhaltene Produkt gereinigt wurde. Die beiden Präparate stimmen miteinander völlig überein. Insbesondere zeigen ihre Diazoverbindungen genau das gleiche Verhalten gegen R-Salz, und die Absorptionsspektren der beiden R-Salz-Farbstoffe sind identisch.

### Zusammenfassung.

Durch energische Sulfurierung der 1-Naphtol-3,6-disulfosäure wurde die bisher unbekannte 1-Naphtol-2,3,4,6-tetra-sulfosäure hergestellt, und es wurde ihr Verhalten gegen Säuren, Alkalien und Ammoniak untersucht.

Technisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

## 60. Isolierung von Strophanthidin und Strophanthidinglykosiden mit *Girard's Reagens T*.

Glykoside und Aglykone, 71. Mitteilung<sup>1)</sup>

von O. Schindler und T. Reichstein.

(25. I. 51.)

Strophanthidin und Strophanthidinglykoside lassen sich wegen der in ihnen enthaltenen Aldehydgruppe mit *Girard's Reagens T*<sup>2)</sup> aus Gemischen mit anderen Aglykonen oder Glykosiden, die keine reaktive CO-Gruppe besitzen, entfernen<sup>3)</sup>. Dabei gelang es aber zunächst nicht, die in Reaktion gelangenden Stoffe aus dem entstandenen Betain-hydrazon wieder in Freiheit zu setzen. Vor kurzem hat *Lederer*<sup>4)</sup> gefunden, dass es im Gegensatz zu den ursprünglichen Angaben von *Girard & Sandulesco*<sup>2)</sup> bei Einhaltung geeigneter Bedingungen relativ leicht gelingt, auch Aldehyde aus den Betainhydrazonen wieder freizusetzen. Hauptbedingung war Verwendung von sehr reinem, hydrazinfreiem *Girard's Reagens T*. Wir haben geprüft, ob auf diesem Wege auch Strophanthidin und seine Glykoside wieder regenerierbar sind und fanden, dass dies tatsächlich weitgehend der Fall ist.

Als erstes Beispiel untersuchten wir Cymarin. Dieses Glykosid enthält eine relativ träge Aldehydgruppe. Unter den von *Lederer* angegebenen Bedingungen, also in reinem Alkohol, bzw. Methanol ohne Zusatz von Eisessig reagierte es sowohl bei 18° wie beim Kochen nur spurenweise. Unter Zusatz von Eisessig trat jedoch, wie schon früher<sup>3)</sup> beobachtet, bereits beim Stehen bei 18° praktische vollständige Umsetzung ein. Wurde ein Überschuss von 50%<sup>5)</sup> an *Girard's Reagens*

<sup>1)</sup> 70. Mitteilung: O. Schindler & T. Reichstein, *Helv.* **34**, 108 (1951).

<sup>2)</sup> A. Girard & G. Sandulesco, *Helv.* **19**, 1095 (1936).

<sup>3)</sup> A. Katz & T. Reichstein, *Pharm. acta Helv.* **19**, 231 (1944).

<sup>4)</sup> E. Lederer & G. Nachmias, *Bl.* **1949**, 400.

<sup>5)</sup> Ein grösserer Überschuss ist unbedingt zu vermeiden, weil sonst die Regenerierung des Aldehyds stark erschwert wird.