

117. Karl König: Ueber die  $\alpha$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure.

[Eingegangen am 13. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

In Folgendem will ich die bezüglich der  $\alpha$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure <sup>1)</sup> im Verlaufe meiner Untersuchungen gewonnenen Resultate mittheilen.

Bemerkenswerth ist an der  $\alpha$ -Oxynaphtoëlsulfosäure die leichte Abspaltbarkeit nicht allein ihres Carboxyls, sondern auch ihrer Sulfo-Gruppe. Schon beim Kochen dieser Säure mit verdünnter Schwefelsäure entstehen reichliche Mengen von  $\alpha$ -Naphtol. Daher misslangen Versuche, welche bezweckten, durch Erhitzen der Säure mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr, das Carboxyl allein abzuspalten, indem dabei ebenfalls die Sulfo-Gruppe austrat und quantitativ Schwefelsäure und  $\alpha$ -Naphtol gebildet wurde. Die Salze der  $\alpha$ -Oxynaphtoëlsulfosäure sind dagegen beständiger als die freie Säure. Durch Erhitzen des gut getrockneten sauren Natriumsalzes für sich im Rohr auf 180° erhält man daher das Natriumsalz der entsprechenden Naphtol-sulfosäure.

Einwirkung von Salpetersäure auf  $\alpha$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure.

Salpetersäure wirkt auf  $\alpha$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure äusserst leicht ein. Beim gelinden Erwärmen mit verdünnter überschüssiger Salpetersäure entsteht unter Kohlensäureentwicklung sehr glatt Dinatronaphtol, und zwar das als Martiusgelb bekannte vom Schmelzpunkt 138°.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5(OH)(NO_2)_2$
C	51.63	51.26 pCt.
H	2.93	2.57 »
N	12.52	12.00 »

Es wird also hierbei sowohl die Carboxyl-, als auch die Sulfo-Gruppe abgespalten. Versucht man durch gelinderes Nitriren nur eine Nitrogruppe in die  $\alpha$ -Oxynaphtoëlsulfosäure einzuführen, so geschieht die Nitrirung auch hier nur unter gleichzeitiger Abspaltung der Sulfo-Gruppe. Es wurde in diesem Falle so verfahren, dass man zu der in der fünffachen Menge Eisessig suspendirten  $\alpha$ -Oxynaphtoëlsulfosäure nach und nach die berechnete Menge Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.48, welche mit ihrem 4fachen Volumen Eisessig vermischt war, hinzufügte und bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit stehen liess. Ohne Gasentwicklung löste sich hierbei die  $\alpha$ -Oxynaphtoëlsulfosäure langsam auf. Durch Eintragen der Lösung in Eiswasser wurde

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 787.

die Nitrooxynaphtoësäure, und zwar in nahezu quantitativer Ausbeute, gefällt. Die Analyse der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten exsiccatorrocknen Substanz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5(OH)(COOH)(NO_2)$
C	56.78	56.64 pCt.
H	3.53	3.01 »
N	6.73	6.03 »

Diese Säure ist mit der von Burkard <sup>1)</sup> aus  $\alpha$ -Oxynaphtoësäure erhaltenen und von diesem als *p*-Nitronaphtolcarbonsäure erkannten Säure identisch. Durch Erhitzen derselben mit Wasser im Rohr auf 150° wurde nämlich *p*-Nitronaphtol vom Schmelzpunkte 164°, und aus diesem durch Reduction *p*-Amidonaphtol erhalten, welches durch die Oxydation zu  $\alpha$ -Naphtochinon identificirt wurde. Bei Darstellung dieser Nitrosäure nach Burkard durch Nitriren der  $\alpha$ -Oxynaphtoësäure erfolgt übrigens der Eintritt der Nitrogruppe bei weitem nicht so glatt, als im obigen Falle, es entsteht vielmehr dabei stets noch *o*-Nitronaphtol und Dinitronaphtol.

Der so glatte Verlauf der Nitrirung der  $\alpha$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure berechtigt zu der Annahme, dass die Nitrogruppe unter Verdrängung der Sulfogruppe unmittelbar an die Stelle der Letzteren tritt, ebenso wie bei stärkerer Nitrirung auch die Carboxylgruppe durch die zweite Nitrogruppe verdrängt wird <sup>2)</sup>. Demgemäss muss die Sulfogruppe in demselben Kern in der Parastellung zum Hydroxyl angenommen werden, womit auch ihre leichte Abspaltbarkeit übereinstimmt.

#### Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf $\alpha$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure.

Nach der gewöhnlichen Anschauung dürfte nun die  $\alpha$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure, da die Orthostellung zum Hydroxyl, gemäss ihrer Darstellung aus  $\alpha$ -Oxynaphtoësäure, durch die Carboxylgruppe, die Parastellung durch die Sulfogruppe besetzt ist, analog der  $\alpha$ -Naphtol-2,4-Disulfosäure, nicht im Stande sein, Azofarbstoffe zu liefern. Dagegen fand ich umgekehrt, dass Azofarbstoffe sich aus der  $\alpha$ -Oxynaphtoëmsulfosäure sehr leicht bilden. Dasselbe zeigt ein seither und unabhängig von mir seitens der Firma Dahl & Co. in Barmen auf Herstellung von Azofarbstoffen aus einer mit der Meinigen identischen Sulfonaphtolcarbonsäure genommenes Patent <sup>3)</sup>. Daher war es von Interesse, diese Azofarbstoffe näher zu untersuchen.

<sup>1)</sup> Burkard, Dissertation. Basel 1889. Schmitt und Burkard, diese Berichte XX, 2700, woselbst irrthümlich als Metanitroverbindung bezeichnet.

<sup>2)</sup> Bender, diese Berichte XXII, 994.

<sup>3)</sup> D. R.-P. 51715.

In bekannter Weise wurde aus Diazobenzollösung und der Säure der Azokörper dargestellt. Der Farbstoff bildet sich augenblicklich, doch ist es zweckmässig, ungefähr drei Stunden zu warten, bevor man den in kaltem Wasser nicht sehr löslichen Farbstoff abfiltrirt. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, besser noch aus ungefähr 50-procentiger Essigsäure, wird derselbe in wohlgebildeten rothen Nadeln von prachtvoll grünlich goldigem Metallglanze erhalten.

Die Analyse führte zu der überraschenden Thatsache, dass dieser Farbstoff das Natriumsalz einer Benzolazo- $\alpha$ -naphtholsulfosäure ist, dass daher bei seiner Bildung aus Diazobenzol und der  $\alpha$ -Oxy-naphthoësulfosäure die Carboxylgruppe durch die eintretende Diazogruppe glatt abgespalten wird. Es wurden aus dem bei 110° getrockneten Körper folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5 \begin{matrix} \diagup OH \\ \text{---} N_2 C_6 H_5 \\ \diagdown SO_3 Na \end{matrix}$
N	8.12	8.02 pCt.
S	9.12	9.15 »
Na	6.40	6.58 »

Bei der Reduction des Farbstoffes mittelst Zinnchlorürs und Salzsäure (angewendet wurden auf 1 Theil Farbstoff 1.5 Theil Zinnsalz und 3 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.19) krystallisirte aus der entfärbten, in der Hitze klaren, Lösung beim Erkalten das Reductionsproduct in hübschen, farblosen, oft sternförmig gruppirt, Nadeln heraus. Unmittelbar nach dem Erkalten wurde dieser Körper auf das Saugfilter gebracht und dort erst mit Wasser, bis dasselbe zinnfrei ablief, dann mit Alkohol gewaschen. An der Luft bei gewöhnlicher Temperatur durch freiwilliges Verdunstenlassen des Alkohols getrocknet, wurde der Amidokörper nahezu farblos erhalten. Die Analyse erwies ihn als Amidonaphtholsulfosäure. Dieselbe enthält lufttrocken 1 Molekül Krystallwasser, welches bei 100° unter Zerfall der Nadeln und leichter Graufärbung der Substanz entweicht.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5 \begin{matrix} \diagup OH \\ \text{---} NH_2 + H_2 O \\ \diagdown SO_3 H \end{matrix}$
H <sub>2</sub> O	7.01	7.00 pCt.
N	5.41	5.46 »

Die Schwefelbestimmung wurde mit der bei 100° getrockneten Substanz ausgeführt.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5 \begin{matrix} \diagup OH \\ \text{---} N H_2 \\ \diagdown SO_3 H \end{matrix}$
S	13.39	13.41 pCt.

Diese Amidonaphtholsulfosäure ist sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösungen in Alkalien, besonders die ammoniakali-

schen, färben sich sehr schnell tiefgrün, welche Färbung beim Ansäuern in roth umschlägt.

Die Vergleichung des durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf die  $\alpha$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure entstandenen Farbstoffes mit dem Benzolazofarbstoffe der  $\alpha$ -Naphtol- $\alpha$ -Sulfosäure 1.4 (Säure von Nevile und Winther) ergab die vollkommene Identität beider Farbstoffe.

Die Untersuchung des Farbstoffes der  $\alpha$ -Naphtol- $\alpha$ -Sulfosäure wurde mir durch die freundliche Antheilnahme des Hrn. Dr. Otto N. Witt, welcher mir auch diesen Farbstoff, ein technisches Product der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin, gütigst zur Verfügung stellte, wesentlich erleichtert, wofür ich genanntem Herrn zu lebhaftem Danke verpflichtet bin.

Der technische Farbstoff aus der  $\alpha$ -Naphtol- $\alpha$ -Sulfosäure konnte durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser stets nur in Form kleiner Blättchen, die den schönen Nadeln des Farbstoffs aus der Sulfocarbonsäure durchaus unähnlich sahen, erhalten werden. Doch rührte dieses von geringen, hartnäckig anhaftenden, Beimengungen her, die folgendermaassen beseitigt werden konnten. Zur Ueberführung etwa vorhandener Kalksalze in Natriumsalz wurde die wässrige Lösung unter Zusatz von etwas Soda kurze Zeit gekocht und der Farbstoff nach dem Filtriren mit möglichst wenig Kochsalzlösung heiss gefällt. Darnach wurde der Farbstoff mit einer zur Lösung ausreichenden Menge ungefähr 50 procentiger Essigsäure anhaltend gekocht, wobei unter Harzabscheidung die anfänglich tiefdunkle Farbe der Lösung erheblich heller wurde. Nach dem Filtriren wurde wieder heiss ausgesalzen. Nach dreimaliger Wiederholung des Kochens mit Essigsäure wurde der Farbstoff nach weiterem Umkrystallisiren in Nadeln erhalten, welche von denen meines Farbstoffes nicht mehr zu unterscheiden waren. Auch die Auslöschungsrichtung zwischen gekreuzten Nikols fällt bei beiden genau mit der Längsrichtung der Nadeln zusammen. Die Krystallwasserbestimmung lieferte folgende Resultate:

Gefunden		Gefunden		Berechnet für	
Farbstoff aus		Farbstoff aus			
$\alpha$ -Oxynaphtoë-		$\alpha$ -Naphtol-		$\text{C}_{10}\text{H}_5 \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \text{---} \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{SO}_3\text{Na} \end{array} + 3\text{H}_2\text{O}$	
sulfosäure		$\alpha$ -Sulfosäure			
I.	II.	I.	II.		
H <sub>2</sub> O	12.87	12.87.	12.75	12.86	13.36 pCt.

Jede Krystallwasserbestimmung ist aus einer für sich besonders krystallisirten Menge ausgeführt worden. Der übereinstimmend gefundene Fehlbetrag von ungefähr  $\frac{1}{2}$  pCt lässt schliessen, dass ein geringer Theil des Krystallwassers schon bei gewöhnlicher Temperatur entweicht.

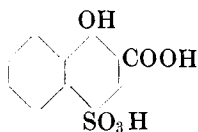
Das aus dem gereinigten Farbstoff der  $\alpha$ -Naphtol- $\alpha$ -Sulfosäure, in der ganz gleichen Weise wie oben für den Farbstoff der  $\alpha$ -Oxy-

naphtoësulfosäure beschrieben, gewonnene Reductionsproduct stimmt in allen Eigenschaften genau mit jenem Reductionsproduct überein und enthält lufttrocken gleichfalls 1 Molekül Krystallwasser:

Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5$	$\begin{array}{l} \diagup OH \\ \text{---} NH_2 + H_2O \\ \diagdown SO_3H \end{array}$
$H_2O$	6.93	7.00 pCt.

Die mit concentrirter Schwefelsäure entstehende Färbung, ein schönes reines Roth, ist bei beiden Farbstoffen die gleiche und schlägt beim Verdünnen mit Wasser gleichermaassen in Gelbroth um, wobei sich die freie Farbstoffsäure in rothen Flocken abscheidet. Letztere in reinem Wasser leicht löslich, wird durch wenig Schwefelsäure fast vollständig gefällt, ein Verhalten, welches gleichfalls beiden Farbstoffen gemeinsam ist.

An der Identität der beiden auf verschiedenen Wegen dargestellten Azofarbstoffe ist nach Vorstehendem nicht zu zweifeln, und somit ist auch hierdurch die Constitution der  $\alpha$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure als



mit Sicherheit erwiesen.

Die Sulfurirung erfolgt also auch bei der  $\alpha$ -Oxynaphtoësäure insofern ganz regelmässig und der des  $\alpha$ -Naphtols entsprechend, als, da die Orthostellung zum Hydroxyl schon durch das negative Carboxyl besetzt ist, die Sulfogruppe ganz ausschliesslich in die Parastellung eintritt.

Sehr merkwürdig aber ist die so glatte Verdrängung des Carboxyls durch die Diazogruppe.

Die Farbstoffe des Patentes 51715 dürften gleichfalls mit den schon bekannten der  $\alpha$ -Naphtol- $\alpha$ -Sulfosäure identisch sein.

Die aus der  $\alpha$ -Oxynaphtoëdisulfosäure mit Diazosalzen, ebenfalls unter Austritt des Carboxyls, entstehenden Farbstoffe sind in analoger Weise Orthoazoderivate einer  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure, über welche, wie über eine  $\alpha$ -Naphtolmonosulfosäure, welche aus der  $\alpha$ -Oxynaphtoëdisulfosäure durch Abspaltung des Carboxyls und der erst eingetretenen Sulfogruppe, beim Erhitzen mit Wasser unter Druck, entsteht, später berichtet werden soll.

Mit der Untersuchung, in welcher Weise Diazosalze auf die beiden  $\beta$ -Naphtolorthocarbonsäuren und deren Sulfoderivate einwirken, bin ich gleichfalls beschäftigt.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.