

**509. Otto N. Witt: Ueber Sulfosäuren des  $\beta$ -Naphtochinons.**

(Eingegangen am 16. October.)

Bekanntlich besteht der beste und einfachste Weg zur Darstellung der Naphtochinone und speciell des  $\beta$ -Naphtochinons in der Oxydation der zugehörigen Amidonaphtole. Es lag nahe, diese Methode auch auf die Amidonaphtolsulfosäuren auszudehnen, deren verschiedene Isomere, wie ich in einer früheren Abhandlung nachgewiesen habe<sup>1)</sup>, sich mit Leichtigkeit durch vorsichtige Reduction der entsprechenden Azofarbstoffe erhalten lassen. Diese Amidosäuren sind ausserordentlich oxydationsfähige Substanzen, welche namentlich in alkalischer Lösung mit grosser Schnelligkeit den Sauerstoff der Luft absorbiren und dabei in grünlichbraune, vermuthlich chinhydrontartige Substanzen übergehen. Durch Oxydation in saurer Lösung konnte man hoffen die Chinonsulfosäuren selbst, von denen bis jetzt keine einzige bekannt ist, zu erhalten. Es zeigte sich indessen bei den ersten Versuchen, dass die für das  $\beta$ -Naphtochinon üblichen Oxydationsmittel, Eisenchlorid und Kaliumbichromat, im vorliegenden Falle versagen. Es lässt sich zwar, bei Anwendung derselben, eine Reaction constatiren, aber die Abscheidung des gebildeten Productes gelang auf keine Weise. Der Grund dieser Erscheinung wurde später in dem Umstande erkannt, dass die Sulfosäuren des  $\beta$ -Naphtochinons, ähnlich den ihnen so nahe verwandten Sulfosäuren der Nitrosonaphtole eine grosse Affinität für die Metalle der Eisengruppe haben. Es entstehen daher beim Arbeiten mit den genannten Oxydationsmitteln die Eisen- oder Chromsalze der Säuren, deren Zerlegung durch einfache Mittel nicht gelingt.

Von den vielen Oxydationsmitteln, welche zur Erreichung des vorgetzten Zieles in Anwendung gebracht wurden, haben sich die Salpetersäure und das moleculare Brom als brauchbar und bequem erwiesen. Auch Bleisuperoxyd lässt sich verwenden. Je nach der Art und Weise, in der die entstandene Verbindung weiter verarbeitet werden soll, wird man dem einen oder anderen dieser Oxydationsmittel den Vorzug geben.

Die ersten Versuche über diesen Gegenstand wurden mit der Amido- $\beta$ -Naphtol- $\beta$ -Sulfosäure<sup>2)</sup> angestellt, deren Natriumsalz im Zustande grösster Reinheit jetzt unter dem Namen »Eikonogen« als photographischer Entwickler in den Handel kommt.

Zur Darstellung des neuen Körpers verfährt man am besten so, dass man in einem Schälchen 10 ccm Salpetersäure vom spec. Ge-

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3468.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 3475.

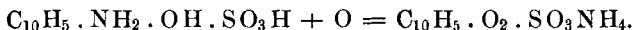
wicht 1.2 abmisst und nun die vorher abgewogene Menge von 10 g der freien Amido- $\beta$ -naphthol- $\beta$ -monosulfosäure portionenweise vorsichtig einträgt. Nach dem ersten Male muss man so lange warten bis eine Gelbfärbung eintritt, was ganz plötzlich an einem Punkte des Gemisches geschieht. Die Reaction ist dann eingeleitet und setzt sich bei jeder neuen Eintragung fort. Wenn etwa die Hälfte der Säure eingetragen ist, so beginnt die Bildung goldgelber Krystalle. Nach Beendigung der Arbeit erstarrt das Ganze zum steifen Brei. Dieser wird auf verglühtes Porcellan gestrichen, dann aus sehr wenig Wasser unter Eiskühlung umkrystallisirt. Es gelingt so leicht und mit einer Ausbeute von 60—75 pCt. des Ausgangsmaterials eine in schönen goldgelben Nadeln krystallisirende Verbindung zu erhalten, welche in reinem Zustande ohne Zersetzung bei 100—110<sup>o</sup> getrocknet werden kann.

Diese Substanz ist das Ammoniumsalz der  $\beta$ -Naphthochinonsulfosäure, wie die nachfolgenden analytischen Daten ergeben:

	Berechnet	Gefunden			
für $C_{10}H_5(O_2)SO_3NH_4$		I.	II.	III.	pCt.
C	47.06	47.12	—	—	»
H	3.54	47.12	—	—	»
N	5.49	—	5.85	—	»
S	12.55	—	—	12.71	»
O	31.36	—	—	—	»
	100.00				

Uebergiesst man die Substanz mit Natronlauge so wird das in ihr enthaltene Ammoniak ausgetrieben. Es entsteht das Natriumsalz, welches aber sofort durch das überschüssige Alkali zersetzt und in ein ähnliches braunes Product verwandelt wird, wie das an der Luft aus der alkalischen Lösung der Amidosäure entstehende. Dieselbe Zersetzung tritt schon mit Natriumacetat ein. In Wasser ist das neue Product äusserst löslich. In Alkohol ist die Löslichkeit geringer. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich braune Prismen ab, welche offenbar Krystallalkohol enthalten, denn sie zerfallen im Exsiccator allmählich zu einem gelben Pulver der ursprünglichen Verbindung.

Die Bildung der beschriebenen Substanz erfolgt offenbar nach folgendem Vorgang:



Das abgespaltene Ammoniak wird sofort zur Bildung des Ammoniumsalzes verwendet, welches so beständig ist, dass selbst verdünnte Salpetersäure es nicht zu zerlegen vermag.

Ueber die Constitution des neuen Salzes giebt namentlich das Verhalten desselben gegen Orthodiamine Auskunft. Mit diesen reagirt

es leicht und glatt schon in der Kälte unter Bildung der entsprechenden Azinsulfosäuren, welche an ihren Eigenschaften leicht als solche bekannt werden.

Wichtiger als diese Reaction ist das Verhalten bei der Reduction. Trägt man das neue Salz in überschüssige wässrige Schwefligsäure ein, so löst es sich augenblicklich zu einer farblosen Flüssigkeit. Noch bequemer ist es in diesem Falle gleich von der Amidosäure auszugehen, diese mit Wasser zu übergießen und durch Zusatz der genau berechneten Menge Brom zu oxydiren. Aus der entstandenen gelben Lösung ist das Chinonsalz zwar nicht leicht in krystallisirtem Zustande abzuscheiden, aber sie kann nun sofort durch Eingießen in überschüssige schweflige Säure reducirt werden. Man gelangt so zu einer directen quantitativen Ueberführung der Amidonaphtolsulfosäure in das Ammoniaksalz der  $\beta$ -Naphthohydrochinonsulfosäure, welches dieselbe auffallende Beständigkeit zeigt, wie das vorhin beschriebene. Denn beim Eindampfen des Reductionsgemisches scheidet sich dieses Salz ungeachtet der in der Mutterlauge vorhandenen Schwefelsäure (und, beim Arbeiten mit Brom, auch Bromwasserstoffsäure) in weissen Krystallschüppchen aus, welche auf einem Saugfilter gesammelt und durch Waschen mit Alkohol von der anhängenden stark sauren Mutterlauge befreit werden.

Der neue Körper bildet in reinem Zustande schneeweisse, in Wasser äusserst leicht lösliche Blättchen. Seine Zusammensetzung wurde durch die Analyse ermittelt.

	Berechnet	Gefunden			
	für $C_{10}H_5(OH)_2SO_3NH_4$	I.	II.	III.	
C	46.69	46.63	—	—	pCt.
H	4.28	5.51	—	—	»
N	5.45	—	5.82	—	»
S	12.45	—	—	12.56	»
O	31.13	—	—	—	»
	<u>100.00</u>				

Die Substanz ist, wie sich erwarten liess, äusserst reactionsfähig. Alkalien färben die wässrige Lösung tiefgelb, Ammoniak bei Luftzutritt tiefbraun. Silbersalze werden sofort reducirt. Verdünnte Salpetersäure wirkt auffallenderweise nicht oxydirend, erst beim spec. Gew. 1.2 beginnt die Rückbildung des Chinons. Mit Paradiaminen gemeinsam oxydirt, liefert die neue Verbindung violettrothe Farbstoffe aus der Gruppe der Indophenole.

Die Naphthohydrochinonsulfosäure reagirt ebenso wie das  $\beta$ -Naphthohydrochinon selbst mit Diazverbindungen und liefert dabei Farbstoffe aus der Gruppe der Azokörper. Es steht dies in Widerspruch mit den bisherigen Beobachtungen, dass Phenole, welche zwei Hydro-

xylgruppen in Orthostellung enthalten (Brenzcatechin) nicht befähigt sind zur Bildung von Azofarbstoffen. Die vom  $\beta$ -Naphthohydrochinon 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- $\beta$ -naphthol- $\beta$ -sulfosäure lassen sich auch die anderen Amidonaphtholsulfosäuren in die zugehörigen Chinone und Hydrochinone überführen. Das der  $\beta$ -Naphthol- $\alpha$ -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  $\beta$ -Naphthols 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 $\alpha$ -Naphthol- $\alpha$ -sulfosäure.

(Eingegangen am 16. October.)

Von den verschiedenen  $\alpha$ -Naphtholsulfosäuren 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 charakterisirt. 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 90procentigem 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).