

**64. Paul Seidel: Ueber eine aus 1. 4-Amidonaphtol entstehende Sulfoäure und einige Derivate derselben.**

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Prof. Schmitt in Dresden.)

(Eingegangen am 5. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Salzsaures 1. 4-Amidonaphtol lässt sich, wie Liebermann<sup>1)</sup> gezeigt, am bequemsten aus dem  $\alpha$ -Naphtol-Orange darstellen. Es ist hierbei aber nicht nöthig, zunächst das Zinndoppelsalz zu isoliren; man kann das salzsaure Amidonaphtol, da dasselbe in Salzsäure fast unlöslich ist, die nebenbei entstehende Sulfanilsäure aber (vergl. auch Witt, diese Berichte XXI, 3472) ein leicht lösliches salzsaures Salz bildet, aus der Reductionsflüssigkeit direct mit Salzsäure fällen.

Nach verschiedenen Versuchen hat sich folgendes Verfahren am besten bewährt. 1 kg technisches Orange I wird in 5 Liter Wasser eingerührt und durch Einleiten von Dampf in Lösung gebracht. Diese siedend heisse Lösung wird auf einmal eingegossen in eine warme Lösung der gerade genügenden Menge Zinnsalz in 5 Liter concentrirter Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.19 (reiner Farbstoff würde 1210 g reines Salz erfordern; gewöhnlich braucht man 1100 g). Nach der augenblicklich erfolgten Reduction lässt man noch 2 Liter kalte concentrirte Salzsäure unter gutem Umrühren einfließen. Hierdurch scheidet sich fast alles salzsaure Amidonaphtol absolut zinn- und sulfanilsäurefrei aus. Sobald die Flüssigkeit sich auf 40—50° abgekühlt hat, filtrirt man und wäscht das Salz noch mit verdünnter Salzsäure aus. Aus 1 kg Orange erhält man 360 g trockenes, reines salzsaures Amidonaphtol.

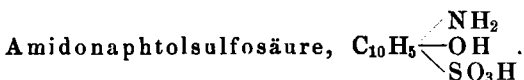
Zur weiteren Charakteristik des 1. 4-Amidonaphtols mögen noch folgende Notizen dienen.

Beim Stehen der wässrigen, neutralen wie sauren Lösungen des salzsauren Amidonaphtols scheiden sich bald blaue Flocken aus; dieselben werden auch erhalten, wenn man salzsaures Amidonaphtol in wässrigem Ammoniak löst, kurze Zeit mit Luft schüttelt und dann sofort ansäuert; oxydirt man längere Zeit, so scheiden sich beim Ansäuern gelbbraune Flocken aus. Der blaue Körper ist in Alkohol mit violetter Farbe löslich und wird daraus durch Wasser als violetter, amorpher Niederschlag gefällt. Er entspricht dem von Liebermann Ann. Chem. Pharm. 211, 55 (vergl. auch die Uebersicht über sämmtliche bis jetzt dargestellte Amidonaphtole (diese Berichte XXIV, Ref. 482) aus dem 2. 1-Amidonaphtol durch Oxydation erhaltenen, von demselben als Imidoxy-naphtalin bezeichneten Körper. Ob, wie Liebermann von seinem Körper annimmt, diese Substanzen (zu ihnen gehört auch das von Piria aus  $\alpha$ -Naphtylamin erhaltene Naphtamein) einheitlicher Natur

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 211, 61.

sind, und ob sie dann einfache Oximide oder bei der bekannten leichten Verwandlung ähnlicher Naphtalinderivate in Dinaphtylkörper Abkömmlinge irgend eines Dinaphtyls sind, muss, da sie bis jetzt noch nicht krystallisirt erhalten worden sind und wegen ihrer Schwerlöslichkeit auch keine Moleculargewichtsbestimmungen zulassen, vor der Hand dahingestellt bleiben.

Das freie Amidonaphtol lässt sich aus dem salzsauren Salz mit Natriumacetatlösung in schönen weissen Nadeln gewinnen; in feuchtem Zustande färbt es sich bald blau. Die mit Natriumacetat versetzte und stark verdünnte Lösung des salzsauren Amidonaphtols scheidet bei längerem Stehen rothe Krystalle ab, welche mit concentrirter Schwefelsäure eine fuchsiurothe Färbung geben.



Zur Darstellung der Sulfosäure, welche von W. Sverdrup im hiesigen Laboratorium zuerst dargestellt worden ist, wird reines salzsaures Amidonaphtol mit der berechneten Menge einer 10 procentigen rauchenden Schwefelsäure gut verrieben. Die Temperatur der Masse steigt hierbei auf 30—40°. Sobald alles gelöst ist, wird die dunkelbraune Flüssigkeit in die zehnfache Menge Wasser gegossen, wobei sich die Amidonaphtolmonosulfosäure etwas gefärbt in quantitativer Ausbeute abscheidet.

Die Säure ist ausserordentlich schwer löslich in Wasser: aus 1 Liter bei 100° gesättigter Lösung fielen beim Erkalten 0.12 g Säure aus. Man erhält sie so in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche beim Liegen an der Luft Fettglanz annehmen und dann ein rein weisses, asbestartiges Aussehen besitzen.

Zur Reinigung von grösseren Mengen bringt man die Säure in etwa 3 Theilen Natriumsulfit und 15—20 Theilen Wasser durch Erhitzen zur Lösung. Beim Erkalten dieser prachtvoll dunkelgrün fluorescirenden Lösung krystallisirt ein Theil der Säure in mehrere Centimeter langen Nadeln aus; der Rest wird durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in blendend weissen, kleinen Krystallen erhalten.

Auch aus Natriumacetatlösung kann man die Säure umkrystallisiren; nur muss man hier etwas Natriumbisulfit zufügen, da sonst das unten beschriebene violette Oxydationsproduct auftritt.

- I. 0.2453 g bei 110° getrockneter Substanz gaben 0.4522 g Kohlensäure und 0.0920 g Wasser.
- II. 0.3675 g bei 110° getrockneter Substanz gaben 18.4 ccm Stickstoff bei 10° und 751 mm.
- III. 0.6414 g bei 110° getrockneter Substanz gaben mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt 0.6487 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_5$ $\begin{cases} NH_2 \\ OH \\ SO_3H \end{cases}$		Gefunden
C	50.21	50.27 pCt.
H	3.76	4.16 »
N	5.85	5.92 »
S	13.39	13.80 »

Beim Erhitzen im Capillarrohr bleibt die Säure bis  $200^\circ$  rein weiss; bei weiterem Erhitzen bräunt sie sich.

Die Lösungen in Alkalien und Alkalicarbonaten sind rein grasgrün, werden jedoch sehr bald missfarben und braun. Beim Ansäuern fallen dann gelbe Flocken aus.

Ammoniakalische Silberlösung wird reducirt.

Mit Diazosulfanilsäure und etwas Natriumacetat entsteht beim Kochen eine rothbraune Färbung.

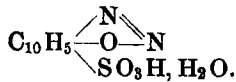
Mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bildet sich glatt Phtalsäure. 5 g Amidosäure wurden mit 13 g Permanganat auf dem Wasserbade erhitzt, vom Braunstein abfiltrirt, angesäuert und von wenig gelben Flocken abfiltrirt. Durch Ausäthern wurden 1.7 g rohe Phtalsäure erhalten, welche durch Sublimation in das Anhydrid übergeführt wurde und als solches den richtigen Schmelzpunkt  $128^\circ$  zeigte.

Beim Erwärmen mit Salpetersäure spec. Gew. 1.3 entsteht ebenfalls quantitativ Phtalsäure. 9 g Amidosäure wurden mit 30 ccm Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt. Nach beendeter Kohlensäureentwicklung wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Statt 5 g wurden 4.2 g rohe Phtalsäure erhalten, welche wieder durch den Schmelzpunkt des Anhydrides als solche nachgewiesen wurde.

Bei gemässiger Einwirkung von Salpetersäure auf Amidonaphtolsulfosäure gelingt es, ein Zwischenproduct zu isoliren.

In bester Ausbeute erhält man dasselbe, wenn man fein vertheilte Säure, wie man sie durch Fällen der oben erwähnten Natriumsulfittlösung bekommt, mit Alkohol zu einem dicken Brei anschlämmt, mit dem gleichen Gewichte Salpetersäure 1.3 spec. Gew. versetzt und auf dem Wasserbade einige Minuten bis zur Lösung erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich die durch etwas rothes Harz verunreinigte Verbindung aus; durch Lösen in möglichst wenig Wasser, Fällen der Lösung mit Alkohol und Aether und öfteres Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird sie vollkommen rein erhalten. Sie entsteht übrigens auch, wenn man salpetrige Säure in die alkoholische Suspension von zuvor getrockneter und fein zerriebener Amidosäure bis

zur Lösung der letzteren einleitet. Im Gegensatz hierzu erhält man aus den gefällten und nicht getrockneten, mit Alkohol angeschlämmten Amidosäure nur die Diazonaphtolsulfosäure



Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kaltgehaltene, wässrige Suspension von reiner, fein vertheilter Amidosäure entstehen Diazosäure und das Oxydationsproduct zu etwa gleichen Theilen. Unter starkem Schäumen tritt hier bald Lösung ein; durch weitere salpetrige Säure wird dann die entstandene Diazosäure ausgefällt, während das Oxydationsproduct aus der Mutterlauge durch Aether-Alkohol auszuscheiden ist.

Dies letztere ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bildet es hellorangefarbene Blättchen. Fällt man dagegen die concentrirte wässrige Lösung mit Alkohol und Aether, so erhält man zunächst einen Niederschlag von kleinen, verfilzten, farblosen Nadeln, welche sich je nach den angewandten Verdünnungen schneller oder langsamer in die orangefarbenen Blättchen verwandeln. Bringt man eine Probe der farblosen Nadelchen unter das Mikroskop, so tritt die Umwandlung derselben infolge der Verdunstung des Aethers sehr schnell ein. Wendet man zum Fällern absoluten Aether an, so gelingt es bei schneller Filtration die Umwandlung zu verhindern; man bekommt so ein hellgelbes Product.

Beide Körper wurden bei 120° getrocknet und der Analyse unterworfen, und beide Male wurden dieselben auf das Ammonsalz einer Naphtochinonsulfosäure<sup>1)</sup>, auf  $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{SO}_3\text{NH}_4)\text{O}_2$  stimmende Werthe erhalten. Es existirt somit diese Verbindung in zwei krystallographisch verschiedenen Formen. Für sich erhitzt fangen sie beide bei etwa 220° an, sich zu schwärzen und schmelzen dann über 230° unter völliger Zersetzung.

- I. 0.4058 g orange Substanz gaben 0.7033 g Kohlensäure und 0.1315 g Wasser  
0.4064 g orange Substanz gaben 19.1 ccm Stickstoff bei 10° und 751 mm;
- II. 0.2897 hellgelbe Substanz gaben 0.5061 g Kohlensäure und 0.0925 g Wasser.

<sup>1)</sup> Ueber die Umwandlung einer Amido- $\beta$ -naphtol- $\beta$ -sulfosäure in das entsprechende Ammonsalz berichtete soeben Witt, diese Berichte XXIV, 3154. Dieses wird wie das  $\beta$ -Naphtochinon selbst von schwefeliger Säure sofort reducirt, während das hier beschriebene Ammonsalz der  $\alpha$ -Naphtochinonsulfosäure ebenso wie das  $\alpha$ -Naphtochinon von diesem Reagens nicht angegriffen wird.

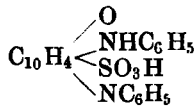
Ber. für $C_{10}H_5$	$\begin{array}{l} \text{O (1)} \\ \text{SO}_3\text{NH}_4 \text{ (?) } \\ \text{O (4)} \end{array}$	Gefunden	
		I.	II.
C	47.06	47.27	47.29 pCt.
H	3.54	3.60	3.55 >
N	5.49	5.56	— >

Concentrirte Salzsäure scheidet Chlorammonkrystalle aus.

Concentrirte Salpetersäure verbrennt die Verbindung sofort zu Phtalsäure.

Durch Natronlauge fallen unter Ammoniakentwicklung gelbe Nadeln des Natriumsalzes.

Kocht man die Verbindung mit Anilin und Alkohol und säuert hierauf an, so erhält man eine Anilidoverbindung



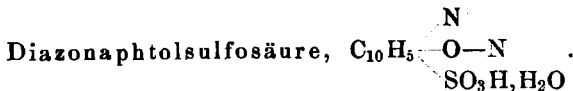
0.2782 g Substanz gaben 17.0 ccm Stickstoff bei 18° und 742 mm.

	Berechnet	Gefunden
N	6.93	6.84 pCt.

Diese Verbindung zersetzt sich über 220°, wobei unter Zurücklassung von etwas poröser Kohle ein dunkelrother Körper sublimirt der sich durch Schmelzpunktsvergleichung als identisch mit dem be-

kannten  $\beta$ -Anilidonaphtochinonanilid  $C_{10}H_5$ 
 $\begin{array}{l} \text{O (4)} \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \text{ (3)} \\ \text{NC}_6\text{H}_5 \text{ (1)} \end{array}$ 
erwies.

Daraus folgt für die Amidonaphtolsulfosäure selbst, dass die Sulfogruppe entweder, was wegen der glatten und fast quantitativen Oxydation zu Phtalsäure das Wahrscheinlichste ist, die Stellung 2 eingenommen hat oder in den anderen Kern getreten ist. Mit Sicherheit lässt sich nur sagen, dass bei der Sulfurirung des 1.4-Amidonaphtols die Stelle 3 ausgeschlossen ist.



Die freie Säure, deren Darstellung oben beschrieben wurde, bildet schwefelgelbe Nadeln; sie ist in kaltem Wasser verhältnissmässig leicht löslich und wird daraus durch Salzsäure, Schwefelsäure und namentlich salpetrige Säure in schönen, grossen Krystallen ausgeschieden. In Alkohol und Aether ist sie unlöslich. In kleinen Mengen lässt sie sich aus verdünntem Alkohol und verdünnter Salzsäure umkrystallisiren; bei grösseren Mengen tritt partielle Zer-

setzung ein. Im Capillarrohr erhitzt beginnt sie bei etwa 140° sich grün zu färben und verpufft bei 160° unter Zurücklassung einer porösen Kohle.

Sie krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser, das im Exsiccator abgegeben, an der Luft aber begierig wieder aufgenommen wird.

- I. 0.2653 g lufttrockene Substanz verloren 0.0179 g Wasser.  
 II. 0.2530 g lufttrockene Substanz gaben 0.4139 g Kohlensäure und 0.0774 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_5$	$\begin{array}{c} \diagup N \\ O \\ \diagdown SO_3H, H_2O \end{array}$	Gefunden
H <sub>2</sub> O	6.72	6.76 pCt.
C	44.77	44.62 „
H	2.98	3.40 „

III. 0.2429 exsiccator-trockene Säure gaben 23.2 ccm Stickstoff bei 9° und 751 mm.

Ber. für $C_{10}H_5$	$\begin{array}{c} \diagup N \\ O \\ \diagdown SO_3H \end{array}$	Gefunden
N	11.20	11.30 pCt.

Mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht die Amidosäure zurück.

Mit Phenol, Naphtol etc. in alkalischer Lösung treten tiefrothe Färbungen auf.

Mit Kalilauge im Ueberschuss scheidet sich das diazonaphtolsulfosaure Kalium in grossen, orangen Nadeln aus. Diese nehmen beim Trocknen bei 100° eine braune Farbe an und lösen sich nunmehr in Alkalien mit purpurrother Farbe auf. Dieselbe Farbe entsteht auch beim längeren Stehen der Lösungen der Diazosäure in Alkalien oder sofort unter lebhafter Stickstoffentwicklung beim Erhitzen der Diazosäure mit concentrirter Kalilauge. Beim Erkalten scheiden sich im letzteren Falle ebenso gefärbte Krystalle ab, welche an der Luft braun werden. Säuren fällen aus der rothen Lösung dunkelblaugrüne Flocken, welche sich in reinem Wasser lösen.

#### Violettes Oxydationsproduct, $C_{20}H_{14}N_2SO_5$ .

Wenn man rein weisse Amidonaphtolsulfosäure in wässriger Lösung erhitzt, so färbt sich, wie schon oben erwähnt, die Lösung alsbald violett, und beim Erkalten scheiden sich violette Nadeln aus. Zur Fassung dieses Körpers wurden nach einer Reihe von Vorversuchen 32 g Amidosäure in einer wässrigen Lösung von 170 g Natriumacetat aufgelöst und auf 9 L verdünnt. Die Abscheidung von violettrothen Krystallen beginnt schon nach wenigen Stunden. Nach

14 Tagen hatten sich 24 g (statt 26 der Theorie) vollkommen reines Product gebildet. Im Filtrat liess sich massenhaft Schwefelsäure nachweisen.

0.3212 g des aus Alkohol umkrystallisirten, an der Luft getrockneten Körpers nahmen in vollkommen mit Wasserdampf gesättigtem Raume sehr schnell 0.0243 g Wasser auf. Im Vacuum über Schwefelsäure und Chlorcalcium nahm das Gewicht der lufttrockenen Substanz sehr allmählich ab und betrug nach 8 Tagen 0.2991 g. Bei 120° getrocknet wog die Substanz schliesslich 0.2823 g. Diese Veränderungen im Wassergehalte gehen vor sich, ohne dass man der Substanz etwas ansieht: ihr Glanz und ihre Farbe bleiben, wie sie von Anfang an sind.

Der Körper ist in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich, schwer in kaltem Alkohol und heissem Eisessig, fast unlöslich in kaltem Eisessig, in Wasser, Benzol, Chloroform u. s. w.

Concentrirte Schwefelsäure erzeugt eine Fuchsinfärbung.

Concentrirte Salzsäure ist selbst beim Kochen ohne Einwirkung.

Mit Kalilauge zerfliesst er zunächst zu einem schwarzen Oel; alsbald aber, namentlich bei Zusatz von Alkohol, scheiden sich bronzefarbene Krystalle des Kaliumsalzes aus.

Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht ein weisser, in Alkohol leicht, in Wasser unlöslicher Körper.

Die Analysen wurden mit lufttrockener Substanz ausgeführt und der Wassergehalt derselben jedesmal durch besondere Versuche bestimmt.

I. 0.3538 g trockene Substanz gaben 0.7926 g Kohlensäure und 0.1132 g Wasser.

II. 0.2487 g trockene Substanz gaben 0.5564 g Kohlensäure und 0.0812 g Wasser.

III. 0.1851 g trockene Substanz gaben nach Messinger mit Chromsäure und Schwefelsäure verbrannt 0.4139 g Kohlensäure.

IV. 0.3965 g trockene Substanz gaben 24.2 ccm Stickstoff bei 10° und 751 mm.

V. 0.4253 g trockene Substanz brauchten nach Kjeldahl 22.0 ccm  $\frac{1}{10}$  Norm.-Säure.

VI. 0.3051 g trockene Substanz gaben mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung verbrannt 0.1790 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{20}H_{14}N_2SO_5$	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C 240 60.91	61.10	61.02	60.98	—	—	—
H 14 3.55	3.56	3.62	—	—	—	—
N 28 7.11	—	—	—	7.22	7.24	—
S 32 8.12	—	—	—	—	—	8.06
O 80 20.31	—	—	—	—	—	—

Die Wassergehalte bei gewöhnlicher Temperatur sind nach den oben mitgetheilten Bestimmungen nunmehr folgende:

In vollkommen gesättigtem Raume:

Ber. für $C_{20}H_{14}N_2SO_5 + 5 H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 18.59	18.29 pCt.

Bei durchschnittlicher Feuchtigkeit:

Ber. für $C_{20}H_{14}N_2SO_5 + 3 H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 12.05	12.09 pCt.

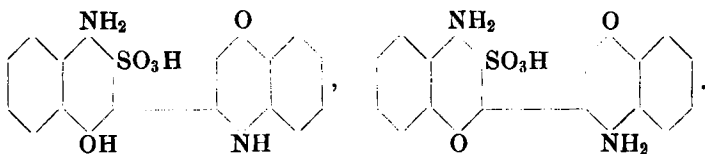
In vollkommen trockener Luft annähernd:

Ber. für $C_{20}H_{14}N_2SO_5 + 1 H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 4.36	5.60 pCt.

Die Bildung des Oxydationsproductes erfolgt durch Zusammenritt von zwei Molekülen Amidosäure unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms des einen und der Sulfogruppe des anderen Moleküls und Oxydation je einer Amido- und Hydroxylgruppe zu einer Chinonimidgruppe oder der beiden Hydroxylgruppen zu einer Chinongruppe nach der Gleichung:



Man kann den Körper also als ein Dinaphtylderivat auffassen und seine Constitution etwa durch folgende Formeln veranschaulichen:



Nach der ersten Formel wäre er in gewisser Beziehung ein Analogon zu dem blauschwarzen Dinaphtyldichinhydron von Stenhouse und Groves; nach der zweiten dagegen wäre er in Bezug auf die Chinonbindung dem Cedriret verwandt.