

Schluss, dass Schwefelsäure eine stärkere Säure als Kieselsäure ist, berechtigt zu sein. Dies braucht aber keineswegs der Fall zu sein. Erhitzt man dagegen Natriumsulfat mit Kieselsäure, so wird die Schwefelsäure aus dem Gemisch ausgetrieben, und es hinterbleibt Natriumsilikat. Dieser Versuch führt zum entgegengesetzten Schluss. Um Kieselsäure aus den Alkalisilikatlösungen zu fällen, ist es nur nöthig, dass die Säure lösliche Alkalisalze bildet und in hinlänglicher Menge zugeführt wird. Das Einzige, was der Versuch von Jesurun beweist, ist, dass Salzsäure flüchtiger ist als *o*-Sulfobenzoësäure.

Will man die relative Stärke von *o*-Sulfobenzoësäure und Salzsäure beurtheilen, so muss man dem Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage Rechnung tragen. Z. B. kann man die *o*-Sulfobenzoësäure mit einem Aequivalent von Chlornatrium mischen und dann das Theilungsverhältniss der Basis zwischen den beiden Säuren in irgend einer Weise bestimmen.

Das Theilungsverhältniss giebt dann die relative Stärke der Säuren bei der gegebenen Verdünnung an. Ohne einen solchen Versuch auszuführen, lässt sich nichts über die Stärke einer Säure sagen.

London. University College.

#### 570. P. Friedlaender und Ph. Lucht: Ueber die Festigkeitsverhältnisse einiger Sulfonylphenylverbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 14. December).

Ueber den Einfluss, welchen die Anwesenheit substituierender Atome oder Atomgruppen auf die Festigkeit der Bindung bereits vorhandener ausübt, liegen in der Benzolreihe bereits eine ganze Anzahl von Beobachtungen vor. Wir erinnern hier nur an die grosse Reactionsfähigkeit des Chlordinitrobenzols, des *o*-Dinitrobenzols im Vergleich zum Chlor- resp. Nitrobenzol. Bekannt ist die leichte Zersetzlichkeit der *o*-Phenolsulfosäure im Gegensatz zu der beständigen Paraverbindung; auf das verschiedene Verhalten der *m*- und *p*-Xylol-sulfosäure gegen Säuren bei höherer Temperatur konnte M. Craft's<sup>1)</sup> ein Verfahren zur quantitativen Trennung beider Kohlenwasserstoffe basiren. Die *o*- und *m*-Verbindungen zerfallen hierbei bereits bei 122°, das *p*-Derivat erst bei 175° in die Componenten. Zur Aufstellung von Gesetzmässigkeiten dürfte das vorliegende Material speciell in Bezug auf Sulfosäuren des Benzols noch nicht ausreichen, doch ist nicht zu zweifeln, dass Untersuchungen nach dieser Richtung

<sup>1)</sup> Compt. rend. 114. 1110.

bin interessante Ergebnisse für die Beurtheilung der Bindungsverhältnisse am Benzolkohlenstoff zu Tage fördern würden.

Aehnlich liegen die Verhältnisse auch in der Naphtalinreihe.

Die Festigkeit, mit welcher eine Sulfogruppe an Naphtalin-kohlenstoff gebunden ist, lässt sich offenbar aus der Leichtigkeit, mit welcher dieselbe durch Wasserstoff oder Hydroxyl ersetzt wird, bis zu einem gewissen Grade wenigstens beurtheilen; obwohl hierbei, *ceteris paribus*, nicht nur die Stellungsisomerie des Naphtalinderivats, sondern auch die Natur des einwirkenden Reagenzes in Betracht kommen wird.

Hierfür sind namentlich drei Reactionen brauchbar: Ersatz der Sulfogruppe durch Wasserstoff beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren oder Wasser, Ersatz der Sulfogruppe durch Hydroxyl beim Erhitzen mit Aetznatron, Ersatz der Sulfogruppe durch Wasserstoff beim Behandeln mit Natriumamalgam in wässriger Lösung. Die erste Reaction ist eine umkehrbare, die beiden letzten nicht; die beiden ersten haben bereits vielfach technische Anwendung gefunden, und in der Patentlitteratur liegen eine ganze Anzahl von Beobachtungen vor, aus denen das auffallend verschiedene Verhalten isomerer Sulfonaphtalinderivate klar hervorgeht.

So lässt sich beispielsweise die  $\beta$ -Naphtolmonosulfosäure von der Stellung 2.5 (sogen. F-Säure) ausserordentlich leicht zu 2.7-Dioxynaphtalin verschmelzen, während die Ausführung derselben Reaction bei der 2.6- $\beta$ -Naphtolmonosulfosäure (sog. Schaeffer'sche Säure) nur sehr schwierig und bei sehr viel höherer Temperatur gelingt. Denselben merkwürdigen Unterschied in der Festigkeit der Sulfogruppen 6 und 7 zeigen dann auch die  $\beta$ -Naphtoldisulfosäuren R (2.3.6) und F (2.3.7); erstere liefert beim Schmelzen mit Aetznatron fast glatt 2.3-Dioxynaphtalin-6-monosulfosäure, letztere fast ebenso glatt 2.7-Dioxynaphtalin-3-monosulfosäure.

Man könnte hiernach zu der Annahme versucht sein, dass in diesen Säuren die Sulfogruppe 7 weniger fest an Kohlenstoff gebunden ist als die Sulfogruppe 3, und letztere weniger fest als die Sulfogruppe 6, und analoge Unterschiede in der Abspaltbarkeit des Schwefelsäurerester durch Säuren erwarten; das ist aber nicht der Fall,  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure F verliert, wie wir constatirten, zunächst (ebenso wie Disulfosäure R) die Sulfogruppe 3 und geht in 2.7-Säure über. Aehnliche Verhältnisse zeigen die 3  $\alpha$ -Naphtylaminmonosulfosäuren 1.4, 1.5 und 1.6. Die letztere Säure spaltet ihre Sulfogruppe durch Erhitzen mit Schwefelsäure fast gar nicht ab, leichter die 1.5-Säure, sehr leicht die Naphtionsäure 1.4. Hinsichtlich des Ersatzes der Sulfogruppen durch Hydroxyl beim Schmelzen mit Aetznatron findet dagegen die umgekehrte Reihenfolge statt.

Aus  $\alpha$ -Naphthylamindisulfosäure 1.4.8 entsteht durch Hydrolyse zunächst 1.8-Monosulfosäure, dagegen aus 2-Disulfosäure 1.3.8, 1.3-Monosulfosäure aus Disulfosäure 1.2.5, 1.5-Monosulfosäure. Die Säuren 1.2.7 und 1.4.7 liefern übereinstimmend die 1.7-Verbindung.

Die Ortho-, Para- und Peristellung begünstigt offenbar häufig die Abspaltung der Sulfogruppe, doch sind die Unterschiede mehr quantitativer als qualitativer Natur und das experimentelle Material ist noch nicht ausreichend zur Erkennung eines gesetzmässigen Verhaltens.

Etwas durchsichtiger liegen nach unseren Beobachtungen die Verhältnisse bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Sulfonaphtalinderivate in verdünnter wässriger Lösung in der Kälte. Auch über diese Reaction existiren schon einige vereinzelte Angaben: so liefert 1.5-Nitronaphtalinsulfosäure direct  $\alpha$ -Naphthylamin<sup>1)</sup>,  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure G geht in sogenannte Schaeffer'sche Säure über (H. Caro).

Die Ausdehnung dieser Reaction auf eine grössere Zahl von Sulfonaphtalinderivaten ergab nun das Resultat, dass die Sulfogruppe mit Leichtigkeit nur dann eliminirt und durch Wasserstoff ersetzt wird, wenn sie sich in der  $\alpha$ -Stellung befindet. Die  $\beta$ -Sulfogruppe wird zwar je nach ihrer Stellung bei sehr langer Einwirkung von Natriumamalgam in der Wärme bisweilen ebenfalls eliminirt, doch treten dann häufig noch Nebenreactionen auf, gleichzeitig anwesende Amidogruppen werden durch Wasserstoff oder Hydroxyl ersetzt.

Jedenfalls scheinen die Unterschiede in der Leichtigkeit der Elimination gross genug, um  $\alpha$ - und  $\beta$ -Sulfoderivate des Naphtalins mit ausreichender Schärfe von einander unterscheiden und erkennen zu lassen, und so dürfte sich die Reaction in vielen Fällen dazu eignen, um die Constitution unbekannter Sulfonaphtalinderivate aufzuklären oder neue Isomere durch partiellen Abbau darzustellen.

Wir verwandten zur Reduction ein 4proc. Natriumamalgam und liessen dasselbe auf eine 2-4proc. Lösung des betreffenden Naphtalinderivats in der Kälte einwirken; bei Naphtolsulfosäuren in schwach saurer Flüssigkeit, bei Naphthylaminsulfosäuren, die sich in Wasser wenig lösen, muss die Einwirkung in alkalischer Lösung vorgenommen werden und wird zweckmässig durch gleichzeitiges Einleiten von Kohlensäure oder durch zeitweises Neutralisiren beschleunigt. Das experimentelle Material ist in Folgendem zusammengestellt.

$\alpha$ -Naphtalinmonosulfosäure wird in schwach saurer Lösung unter Entwicklung von schwefliger Säure und Abscheidung von Naphtalin sofort zersetzt. Quecksilberdinaphtyl wird nicht gebildet.

<sup>1)</sup> Claus, diese Berichte 10, 1304.

$\beta$ -Naphthalinmonosulfosäure wird unter denselben Bedingungen nicht angegriffen. Analoge Unterschiede zeigen beide Säuren auch in ihrem Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure bei höherer Temperatur.

#### Naphtolsulfosäuren.

$\alpha$ -Naphtolmonosulfosäure 1.2 (sogen. Schaeffer'sche Säure)<sup>1)</sup>.

Naphtolbildung war unter den oben angegebenen Bedingungen bei Einwirkung von Natriumamalgam in saurer Lösung nicht zu constatiren.

$\alpha$ -Naphtolmonosulfosäure 1.3, aus  $\alpha$ -Naphtylamin-*s*-disulfosäure dargestellt<sup>2)</sup>, wird erst bei längerer Einwirkung in der Hitze langsam, doch anscheinend schneller als 1.2-Säure in Naphtol gespalten.

$\alpha$ -Naphtolsulfosäure 1.4 (aus Naphtionsäure) zerfällt sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung durch Natriumamalgam schnell in Naphtol und schweflige Säure. Der Unterschied von der 1.2-Säure, welche mit dieser Säure die Zersetzbarkeit durch verdünnte Schwefelsäure theilt, ist hier besonders charakteristisch. Analog verhielten sich die

$\alpha$ -Naphtolmonosulfosäuren 1.5 und 1.8, während sich

$\alpha$ -Naphtolmonosulfosäure 1.7 wieder resistent erwies.

$\beta$ -Naphtolmonosulfosäure 2.6 (sogen. Schaeffer'sche Säure<sup>3)</sup>) und

$\beta$ -Naphtolmonosulfosäure 2.7 (F-Säure)<sup>4)</sup> werden von Natriumamalgam nicht angegriffen, während

$\beta$ -Naphtolmonosulfosäure 2.8 (sogen. Crocëinsäure)<sup>5)</sup> ausserordentlich leicht zerfällt. Analog ist die Beständigkeit der drei Säuren gegen heisse verdünnte Schwefelsäure.

$\alpha$ -Naphtoldisulfosäure 1.2.4 geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Schaeffer'sche Säure 1.2 über.

$\alpha$ -Naphtoldisulfosäure 1.4.7 liefert  $\alpha$ -Naphtolmonosulfosäure.

$\alpha$ -Naphtoltrisulfosäure 1.2.4.7 verwandelt sich in  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure 1.2.7, die in Form ihres leicht löslichen Zinksalzes analysirt wurde.

1) Schaeffer, Ann. d. Chem. 152, 293.

2) Kalle & Co., D. R.-P. 64979.

3) Schaeffer, Ann. d. Chem. 152, 296.

4) L. Cassella & Co., D. R.-P. 42112.

5) Fr. Bayer & Co., D. R.-P. 16027.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_5OH \cdot (SO_3)_2Zn$ .

Procente: Z 17.7.

Gef. » » 17.4.

$\beta$ -Naphtholdisulfosäure G 2.6.8. Der leichte Uebergang dieser Säure in Schaeffer'sche Säure 2.6 wurde bereits von H. Caro beobachtet. Dasselbe Endproduct, aber erst bei langer Einwirkung von Natriumamalgam auf die heisse Lösung, liefert

$\beta$ -Naphtholdisulfosäure R 2.3.8.

### Naphtylaminsulfosäuren.

Der Verhalten der einzelnen isomeren Säuren ist mit einigen Modificationen deren der entsprechenden Naphtolderivate durchaus analog. So gehen die  $\alpha$ -Sulfoderivate:

$\alpha$ -Naphtylaminsulfosäure 1.4 (Naphthionsäure), 1.5 (Naphthalidinsulfosäure) und 1.8 leicht und glatt in  $\alpha$ -Naphtylamin über, während die  $\beta$ -Sulfosäuren

$\alpha$ -Naphtylaminsulfosäure 1.2<sup>1)</sup>, 1.3<sup>2)</sup> und 1.7 widerstandsfähig sind. Aehnliche Unterschiede weisen nach H. Erdmann<sup>3)</sup> die Säuren 1.4, 1.5 und 1.6 in bezug auf die Abspaltbarkeit der Sulfogruppe durch hocherhitzte verdünnte Schwefelsäure auf.

Denselben Unterschied zeigen die Sulfosäuren des  $\beta$ -Naphtylamins.

$\beta$ -Naphtylaminsulfosäure 2.5<sup>4)</sup> und 2.8<sup>5)</sup>, zerfallen leicht und glatt in  $\beta$ -Naphtylamin und schweflige Säure.

$\beta$ -Naphtylaminsulfosäure 2.6<sup>6)</sup> und 2.7<sup>7)</sup> werden in der Kälte kaum angegriffen; bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird Ammoniak entwickelt und das Hauptendproduct der Reaction ist Naphtolsulfosäure neben kleinen Mengen  $\beta$ -Naphtylamin. (Von letzterem bei der 2.7-Säure etwas mehr als bei 2.6-Säure.)

$\alpha$ -Naphtylamin  $\epsilon$  disulfosäure 1.3.8<sup>8)</sup> wird in alkalischer Lösung von Natriumamalgam ausserordentlich schnell angegriffen. Man säuert an, wenn die Wasserstoffentwicklung kräftiger wird und erhält eine reichliche Fällung von  $\alpha$ -Naphtylaminmonosulfosäure 1.3, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser chemisch rein ist.

<sup>1)</sup> Landshoff & Meyer, D. R.-P. 56563.

<sup>2)</sup> Kalle & Co., D. R.-P. 64979.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 275, 198.

<sup>4)</sup> Dahl & Co., D. R.-P. 29084, 32271.

<sup>5)</sup> Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. 20760.

<sup>6)</sup> Broenner, D. R.-P. 22547.

<sup>7)</sup> L. Cassella & Co., D. R.-P. 43740.

<sup>8)</sup> Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin, D. R.-P. 45776.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6NH_2SO_3H$ .

Procente: S 14.34.

Gef. » » 14.16.

Dieselbe Säure entsteht bekanntlich auch bei mehrstündigem Kochen der  $\epsilon$ -Säure mit 75 pCt. Schwefelsäure.

$\beta$ -Naphthylamindisulfosäure C<sup>1)</sup> 2.4.8 durch Nitriren von 1.5-Naphtalindisulfosäure erhalten, lieferte, wie zu erwarten, bei der Einwirkung von Natriumamalgam leicht und glatt  $\beta$ -Naphthylamin.

Diese Beispiele, die noch weiter vermehrt werden können, mögen genügen, um den Unterschied in dem Verhalten der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Sulfosäuren ersichtlich zu machen. Wir haben untersucht, ob sich derselbe auch bei complicirteren Naphtalinderivaten constatiren lässt und sind zu dem gleichen Resultat gelangt.

Beim Behandeln der  $\beta$ -Naphthylaminmonosulfosäure 2.8 in einer Lösung von conc. Schwefelsäure mit 1 Mol. Salpetersäure bildet sich nach den Beobachtungen von C. Immerheiser<sup>2)</sup> glatt eine Nitronaphthylaminsulfosäure von noch nicht aufgeklärter Constitution. Wir fanden, dass dieselbe durch Reductionsmittel in eine schwerlösliche Diamidosäure übergeführt wird, welche sich sowohl mit Säuren wie mit Basen zu gut krystallisirenden Salzen vereinigt. Durch Natriumamalgam wird, wie zu erwarten, die Sulfogruppe mit Leichtigkeit eliminirt. Das entstandene Naphtylendiamin erwies sich, wie ein directer Vergleich mit dem durch Erhitzen von 2.6-Dioxynaphtalin<sup>3)</sup> mit Ammoniak dargestellten ergab, als 2.6-Naphtylendiamin. Schmp. 216°.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(NH_2)_2$ .

Procente: C 75.9, H 6.32.

Gef. » » 75.72, » 6.50.

Zur Charakterisirung der ungenügend beschriebenen Verbindung mögen folgende Angaben dienen.

2.6-Naphtylendiamin löst sich schwer in Alkohol Aether und Essigäther, sehr schwer in heissem Wasser und krystallisirt daraus in farblosen Blättchen, die sich an der Luft dunkel färben. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung in der Kälte grün, beim Erwärmen blau.

Auch Chromsäure, Bromwasser und Chlorkalklösung erzeugen eine dunkelgrüne Färbung mit nachfolgendem braunen Niederschlag.

Das salzsaure Salz ist in reinem Wasser ziemlich leicht löslich, unlöslich in überschüssiger Salzsäure. Das Sulfat ist sehr schwer löslich.

<sup>1)</sup> L. Cassella & Co., D. R.-P. 65997.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 57023.

<sup>3)</sup> D. R.-P. 45788; Lange, Chem.-Ztg. 1888, 856.

Die Diacetylverbindung bildet bräunliche, in Eisessig ziemlich schwer lösliche Nadelchen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(NHCOCH_3)_2$ .

Procente: C 69.42, H 5.08.

Gef. » » 69.3, » 5.7.

Die Nitronaphtylaminsulfosäure von Immerheiser hat daher die Constitution  $NH_2 : NO_2 : SO_3H = 2 : 6 : 8$ .

Durch vorsichtiges Schmelzen von  $\alpha$ -Naphtylamindisulfosäure II 1.4.6 mit Aetznatron erhielten Dahl & Co. eine Amidonaphtolmonosulfosäure<sup>1)</sup>, welche beim Erhitzen mit Ammoniak eine Naphtylendiaminmonosulfosäure<sup>2)</sup> liefert. Aus der Beständigkeit der Naphtionsäure gegen Aetznatron konnte man schliessen, dass hierbei die Sulfogruppe 6 durch Hydroxyl ersetzt wird.

Die Annahme wird durch das Verhalten der Diamidosäure gegen Natriumamalgam bestätigt. Sie geht in kalter, verdünnter Lösung glatt in 1.6-Naphtylendiamin, Schmp. 77.5<sup>o</sup>, über, das sich identisch erwies mit dem von Friedlaender und Szymanski<sup>3)</sup> durch Nitriren von  $\beta$ -Naphtylamin erhaltenen. Bemerkenswerth ist hier, dass bei der Reduction der Naphtylendiaminsulfosäure in warmer Lösung wesentlich  $\beta$ -Naphtylamin erhalten wurde.

Die Constitution der Säure ist also  $NH_2 : SO_3 : NH_2 = 1 : 4 : 6$ , es hat bei der Natronschmelze keine Umlagerung stattgefunden, wie denn solche in der Naphtalinreihe hierbei überhaupt noch nicht beobachtet sind.

In derselben Weise konnten wir aus 1.6-Dioxynaphtalin-4-monosulfosäure und aus 6.1-Amidonaphtol-4-monosulfosäure leicht 1.6-Dioxynaphtalin und ein noch nicht beschriebenes Amidonaphtol gewinnen; eine Elimination der Sulfogruppen aus Derivaten, welche dieselbe in der  $\beta$ -Stellung enthalten, gelang dagegen nicht bei folgenden Verbindungen:

- 1.8-Dioxy-(diamido)-naphtalin-3.6-disulfosäure,
- 2.8-Amidonaphtol-6-monosulfosäure ( $\gamma$ ),
- 2.3-Dioxynaphtalin-6-monosulfosäure R.

Für die Ueberlassung einer Anzahl isomerer Sulfonaphtalin-derivate sind wir den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning, L. Cassella & Co., Dahl & Co., Kalle & Co. zu Dank verpflichtet. Eine Reihe von nicht weiter charakterisirten Verbindungen, die in Obigem erwähnt wurden, soll an anderer Stelle demnächst näher beschrieben werden.

<sup>1)</sup> D. R.-P. 68232.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 2076.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2076.