

Mittheilungen.

224. O. Dressel und R. Kothe: Ueber einige Sulfrungen in der Naphtalinreihe (Ausnahmen von der Armstrong'schen Sulfrungsregel).

[Mittheilung aus dem allgemeinen Laboratorium der Farbenfabriken
vorm. Fr. Bayer & Co.]

(Eingegangen am 14. April.)

Es ist gewiss bemerkenswerth, dass die schon längst für die Technik zur höchsten Bedeutung gelangten Naphtalinderivate, insbesondere die Sulfosäuren der Oxy- und Amidonaphtaline, von der wissenschaftlichen Chemie lange Zeit hindurch ziemlich vernachlässigt worden sind. Und doch waren gerade hier wegen der zahlreichen Substitutionsorte im Naphtalinkern mancherlei theoretisch interessante Aufschlüsse über die gegenseitige Beeinflussung schon vorhandener Atome oder Atomgruppen auf neu eintretende zu erwarten, und man konnte hoffen, die am Benzol so reichlich gemachten Erfahrungen zu erweitern und zu vertiefen.

Es ist wesentlich den umfassenden Arbeiten von Cleve, Armstrong und Wynne, sowie von H. Erdmann zu danken, dass dieses wichtige Gebiet nunmehr der Wissenschaft zugänglicher gemacht worden ist. Nachdem durch diese Untersuchungen eine grosse Anzahl hierher gehöriger Körper ihrer Constitution nach bestimmt und leicht ausführbare Methoden für Constitutionsermittlungen gegeben waren, konnte man daran denken, nach Gesetzmässigkeiten zu forschen, denen die Substitutionen im Naphtalinkern unterworfen sind. So ist denn auch von Cleve¹⁾, sowie von Armstrong und Wynne²⁾ auf derartige Gesetzmässigkeiten hingewiesen worden, und noch neuerdings hat P. Julius³⁾ eine zusammenfassende Darstellung der bei Einführung von Sulfo- und Nitrogruppen bisher beobachteten Regeln gegeben.

Wenn nun auch durch solche Bemühungen schon mancher Einblick in die Orientirungsverhältnisse im Naphtalingebiet gewonnen ist, so müssen doch weitere experimentelle Forschungen nicht unwillkommen sein, die das bisher Bekannte zu ergänzen oder zu erweitern gestatten. Aus diesem Grunde glauben wir in der nachfolgenden Mittheilung über eine von uns im Laufe des verflossenen Jahres vorgenommene Untersuchung über die Sulfrungsproducte der der »F-säure«-

¹⁾ Chemikerzeitung 1893, I, 758. ²⁾ Proc. of the chem. soc. 1890, 130.

³⁾ Chemikerzeitung 1894, I, 180.

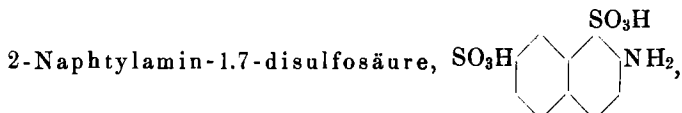
reihe angehörenden β -Naphthylamin- und β -Naphtholsulfosäuren berichten zu sollen, die — obwohl zu technischen Zwecken ausgeführt — mancherlei für die genannten theoretischen Fragen wichtiges Material geliefert hat, und aus der hervorgeht, dass der von Armstrong und Wynne¹⁾ aufgestellten Regel, wonach eine neu eintretende Sulfo-Gruppe nicht in *o*-, *peri*- und *p*-Stellung zu einer bereits vorhandenen treten soll, nicht mehr die allgemeine Gültigkeit zukommt, die ihr bisher zugeschrieben wurde²⁾.

I. Sulfurung der 2-Naphthylamin-7-sulfosäure.

Das Verhalten der 2-Naphthylamin-7-sulfosäure bei der Sulfurung ist bereits von Armstrong und Wynne³⁾ untersucht worden, ohne dass allerdings diese Forscher zu entscheidenden Resultaten gelangt wären: sie geben selbst an, dass ihnen die Trennung der entstandenen Producte nicht völlig gelungen sei. Zudem haben sie offenbar ein unreines Ausgangsmaterial, das β -Naphthionsäure (2.6) enthielt, zu ihren Versuchen verwandt, da sie unter den Sulfurungsproducten die 2-Naphthylamin-1.6-disulfosäure nachgewiesen haben, deren Entstehung aus der 2.7-Säure nur durch eine auffällige Wanderung der Sulfo-Gruppe zu erklären wäre (die Reaction wurde in der Kälte ausgeführt).

Wie wir nun gefunden haben, entstehen bei der Sulfurung der 2-Naphthylamin-7-sulfosäure mit kalter rauchender Schwefelsäure drei Säuren, denen die Constitutionen 2, 1, 7 und 2, 4, 7 und 2, 5, 7 zukommen. Von diesen drei Säuren ist nur die letzte auch von Armstrong und Wynne aus dem Gemisch abgetrennt worden. Zur Darstellung der Säuren verfährt man wie folgt:

1 Theil 2-Naphthylamin-7-sulfosäure wird in 4 Theile rauchende Schwefelsäure von 25 pCt. Anhydridgehalt unter Kühlung mit Eis allmählich eingetragen und sodann bei Zimmertemperatur stehen gelassen, bis völlige Wasserlöslichkeit eingetreten ist (2 Tage). Dann giesst man in Eiswasser, neutralisirt mit Kalkmilch, saugt vom Calciumsulfat ab und fällt im Filtrat mit Pottasche den Kalk genau aus, filtrirt und verdampft auf kleines Volumen, bis bei längerem Stehen ein Kaliumsalz in Krystallkrusten auskrystallisirt. Nach 1—2tägigem Stehen saugt man ab und krystallisirt das Salz aus wenig Wasser um.



wird so in Gestalt ihres normalen Kaliumsalzes völlig rein erhalten. Dies Salz zeigt eine ganz hervorragende Krystallisationsfähigkeit und

¹⁾ Proc. of the chem. soc. 1890, 130.

²⁾ Die Resultate dieser Untersuchung sind durch mehrere Patentanmeldungen der Farbenfabriken unter Schutz gestellt.

³⁾ ebenda 1890, 131.

ist infolgedessen für die Säure äusserst charakteristisch. Bei langsamem Abkühlen concentrirter Lösungen gelingt es leicht, scharf ausgebildete, wallnussgrosse Krystalle zu erzielen, die dem monosymmetrischen System anzugehören scheinen. Das Salz enthält 3 Molekeln Krystallwasser, die bei 150° weggehen. Die Analyse erfordert einige Vorsicht, da die Temperatur, bei der das Krystallwasser völlig entweicht, derjenigen nahe liegt, bei welcher das Salz unter Oxydation an Gewicht wieder zunimmt. Wir haben diese unliebsame Eigenschaft bei Salzen von Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren mehrfach beobachtet.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5(NH_2)(SO_3K)_2 + 3H_2O$.

Procente: H_2O 12.47, für wasserfreie Substanz K 20.58.
 Gef. » » 11.92, 11.77, » » » » 20.27, 20.14.

Das saure Kaliumsalz der Säure erhält man bei Zusatz von Säuren zur Lösung des neutralen Salzes: es krystallisirt nur undeutlich in feinen Nadelchen und ist in kaltem Wasser schwer löslich. Das normale Baryumsalz bildet mässig lösliche Nadelchen. Die Lösungen der Salze dieser Säure fluoresciren violettblau¹⁾. Nitrit führt die Säure in mineralsaurer Lösung in eine leicht lösliche Diazoverbindung über, die mit verdünnter Schwefelsäure bei 80° unter Stickstoffentwicklung in eine β -Naphtoldisulfosäure übergeht, die mit der weiter unten zu beschreibenden 2-Naphtol-1.7-disulfosäure genau identificirt werden konnte.

Zur sicheren Feststellung der Constitution vorliegender Säure haben wir sie diazotirt und zur stark abgekühlten Diazolösung (— 10°) die berechnete Menge Zinnchlorür, in conc. Salzsäure gelöst, auf einmal unter Rühren zugegeben. Die Reduction zur β -Naphtylhydrazindisulfosäure erfolgt sofort unter nur geringfügigem Schäumen. Aus der etwas erwärmten Lösung, der man das mehrfache Volum Alkohol zusetzt, krystallisirt dann die Hydrazindisulfosäure in Gestalt eines feinen Krystallbreies aus. Die abgesaugte, in Wasser sehr leicht lösliche Substanz wurde nun ohne weitere Reinigung in heisser Lösung solange mit Kupfersulfatlösung versetzt, als noch Stickstoffentwicklung bemerkbar war; dann wurde mit Kalkmilch alkalisch gemacht, abgesaugt, das Filtrat mit Soda genau ausgefällt, abermals filtrirt und die fast farblose Flüssigkeit zur Trockne verdampft.

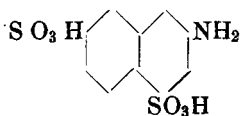
Das hinterbleibende Salz zeigte ganz die Eigenschaft des naphthalin-1,7-disulfosauren Natriums: es krystallisirte kaum oder schlecht, sondern blieb als spröde Masse zurück. Zur Charakterisirung wurde aus der gepulverten, bei 150° getrockneten Substanz durch Erwär-

¹⁾ Gegen heisse Mineralsäuren ist die Säure ziemlich beständig; längeres Kochen mit 20procentiger Salzsäure spaltet indessen doch die 1-Sulfogruppe ab (vgl. hierüber unten S. 1199).

men mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid, bis keine Einwirkung mehr sichtbar war, das Disulfochlorid dargestellt. Zur Isolirung goss man die Reaktionsmasse auf viel zerkleinertes Eis und rührte damit bis zur Zerstörung der Phosphorchloride und bis das anfangs ölige Sulfochlorid erstarrt war.

Das abgesaugte, mit Wasser gewaschene und dann gut getrocknete Chlorid wurde unter Zuhülfenahme von Blutkohle aus heissem Benzol umkrystallisirt und so in gut ausgebildeten Prismen erhalten, die an der Luft oder im Trockenschrank verwitterten, also Krystallbenzol enthielten. Nochmals aus Eisessig umkrystallisirt besass das Chlorid den constanten Schmelzpunkt $122-123^{\circ}$, während Armstrong und Wynne¹⁾ für das Naphtalin-1,7-disulfochlorid 122.5° fanden. Wir haben uns zum Vergleich denselben Körper aus der 1-Naphtylamin-4,6-disulfosäure ganz nach der soeben beschriebenen Methode dargestellt und in Löslichkeit, Krystallform und Schmelzpunkt vollständige Uebereinstimmung gefunden. Hierdurch ist die Constitution der obigen Säure sicher bewiesen.

2-Naphtylamin-4,7-disulfosäure,



Die von der 2-Naphtylamin-1,7-disulfosäure abgesaugte Mutterlauge enthält noch zwei Säuren. Zur Trennung dieser von einander säuert man die Lösung heiss mit Salzsäure an und lässt das Gemisch der sauren Kaliumsalze auskrystallisiren. Diese werden nach dem Absaugen in einer genügenden Menge heissen Wassers gelöst und Chlorbaryumlösung in geringem Ueberschusse hinzugefügt. Es scheidet sich das Gemisch der sauren Baryumsalze aus, das nach dem Erkalten wieder abgesaugt wird. Durch Kochen mit Wasser und Zusatz von Soda bis zur schwach alkalischen Reaction werden nun die sauren Baryumsalze in die neutralen Natriumsalze übergeführt und die vom Baryumcarbonat abfiltrirte Lösung stark eingedampft, bis bei längerem Stehen Krystallisation beginnt. Es krystallisirt so nur das Natriumsalz der 2-Naphtylamin-4,7-disulfosäure aus, das nach mehrtäglichem Stehen scharf abgesaugt und durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser gereinigt wird: es krystallisirt dann in harten, zu Krusten vereinigten Krystallen. Säuert man eine heisse, mässig concentrirte Lösung des Salzes mit Salzsäure an, so krystallisirt das saure Natriumsalz in weissen, verfilzten Nadelchen, die sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren lassen. Es enthält 1 Molekel Krystallwasser, die bei 150° weggeht.

¹⁾ Proc. of the chem. soc. 1890, 126.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5(NH_2)(SO_3H)(SO_3Na) + H_2O$.

Procente: H_2O 5.25; für wasserfr. Subst. Na 7.08.

Gef. » » 5.56 und 5.54 » 6.97 und 6.93.

Charakteristisch für diese Säure ist das neutrale Baryumsalz, das, in kaltem Wasser schwer löslich, aus heisser Lösung in zu Krusten vereinigten Prismen krystallisirt.

Die verdünnten Salzlösungen der Säure fluoresciren stark blau. Die Diazoverbindung (saures Natriumsalz) ist mässig löslich und bildet gelbliche Nadelchen.

Die vorliegende Säure ist nicht neu; sie entsteht bekanntlich auch bei der Nitrirung der Naphtalin-1, 6-disulfosäure und der nachfolgenden Reduction als Nebenproduct neben 1-Naphtylamin-3, 8-disulfosäure¹⁾.

In der That konnten wir sie mit der auf diesem Wege dargestellten Säure identificiren. Trotzdem haben wir es zur grösseren Sicherheit für zweckmässig erachtet, noch einmal ihre Constitution zu bestimmen.

Indem wir ganz wie für die vorige Säure oben beschrieben ist verfahren, erhielten wir Naphtalin-1, 6-disulfosäure, deren Disulfchlorid nach dem Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroin und dann aus Aether bei 129° schmolz²⁾.



Diese Säure befindet sich in der letzten Mutterlauge, da ihre neutralen Alkalisalze äusserst leicht löslich sind. Man isolirt sie durch Ansäuern der zum Kochen erhitzten Lösung als saures Natriumsalz, das man durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt. Auch diese Säure ist durch die Untersuchungen von Armstrong und Wynne³⁾ bereits bekannt geworden. Wir konnten sie ohne Schwierigkeit mit der aus 2-Naphtylamin-5-sulfosäure darstellbaren Säure identificiren und haben deshalb auf eine Analyse verzichten zu können geglaubt. Indessen haben wir auch hier nach dem oben beschriebenen Verfahren die Constitution noch einmal bestimmt und konnten so aus ihr die Naphtalin-1, 3-disulfosäure gewinnen, deren Disulfchlorid aus Benzol in grossen Krystallen vom Schm. 138° krystallisirte und sich in jeder Hinsicht mit dem zum Vergleich aus

¹⁾ Schultz, diese Berichte 23, 77; Bernthsen, ebenda 23, 3088, Anm.; Armstrong und Wynne, Proc. of the chem. soc. 1891, 28.

²⁾ Nach Armstrong und Wynne (Proc. 1890, 15) 127° , nach Tobias (diese Berichte 23, 1631) 128° .

³⁾ Proc. of the chem. soc. 1890, 11.

2-Naphtylamin-6, 8-disulfosäure (G-säure) dargestellten Körper identificiren liess¹⁾.

Was die Mengenverhältnisse anlangt, in denen die 3 beschriebenen Säuren bei der Sulfirung der 2-Naphtylamin-7-sulfosäure entstehen, so bildet die letzte Säure das Hauptproduct mit ca. 50 pCt., die anderen beiden entstehen je zu ca. 25 pCt. Es mag nicht unerwähnt bleiben, dass in dem Säuregemisch die 2-Naphtylamin-3, 7-disulfosäure auch nicht in Spuren nachweisbar war; ihre Anwesenheit hätte uns infolge der Schwerlöslichkeit ihrer Salze nicht entgehen können. Es ist dies bemerkenswert, da sich die 2-Naphtol-7-sulfosäure mit Schwefelsäure zunächst in der 3-Stellung sulfirt (s. unten). Ferner mag hervorgehoben werden, dass in der Bildung der 2-Naphtylamin-4, 7-disulfosäure zum ersten Male eine Orientirung nach der 4-Stellung durch eine β -Amidogruppe bekannt geworden ist²⁾.

II. Sulfirung der 2-Naphtylamin-3, 7-disulfosäure.

Während die bisher beschriebenen Versuche im Einklang stehen mit den bis jetzt bekannten Orientierungsregelmässigkeiten im Naphtalin-kern, gilt dies nicht mehr von den folgenden Versuchen, die theilweise ganz unerwartete Resultate ergeben haben.

Die 2-Naphtylamin-3, 7-disulfosäure (β -Naphtylamin- δ -disulfosäure des D. R.-P. 46711) wird bekanntlich aus der entsprechenden Naphtoldisulfosäure durch Erhitzen mit Ammoniak gewonnen. Ihre Constitution ist wiederum durch Armstrong und Wynne³⁾ festgestellt worden. Ueber ihr Verhalten gegen Sulfirungsmittel war bisher nichts bekannt geworden und auch über ihre Eigenschaften finden sich in der Literatur nur spärliche Angaben. Es mag daher, ehe wir zur Beschreibung unserer Sulfirungsversuche übergehen, eine kurze Charakteristik der Säure hier Platz finden.

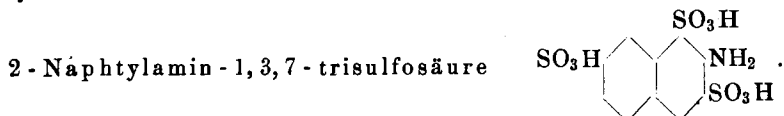
Das saure Natriumsalz der 2-Naphtylamin-3,7-disulfosäure ist in Wasser schwerlöslich: 100 Theile Wasser lösen siedend 8 Theile und bei 20° nur 2 Theile des Salzes. In kochsalzhaltiger Lösung ist es noch weit schwerer löslich. Das neutrale Natriumsalz ist viel leichter löslich, kann aber immerhin aus seiner Lösung durch conc. Natronlauge oder Kochsalz fast völlig ausgesalzen werden: es scheidet sich als Krystallpulver aus. Das saure Baryumsalz bildet äusserst schwer lösliche, mikroskopische, wetzsteinförmige Kryställchen. Die verdünnten Salzlösungen fluoresciren blau. Die Diazoverbindung bildet leicht lösliche, durch Kochsalz abscheidbare hellgelbe Nadelchen.

¹⁾ Proc. of the chem. soc. 1890, 11.

²⁾ Vgl. P. Julius, Chemikerzeitung 1894, I, 180.

³⁾ Proc. of the chem. soc. 1890, 127.

Die Sulfürung dieser Säure gestaltet sich ganz verschieden, je nachdem man bei mässiger, oder aber bei höherer Temperatur arbeitet.



Diese Säure bildet sich ausschliesslich und ohne Nebenproducte, wenn man die Sulfürungstemperatur Wasserbadhitze nicht überschreiten lässt. Wir trugen 1 Theil saures Natriumsalz der 2-Naphtylamin-3,7-disulfosäure in 3—4 Theile rauchende Schwefelsäure von 40 pCt. SO_3 ein und erwärmten dann solange auf 80° , bis eine mit Eis verdünnte und mit Natriumnitrit versetzte Probe mit sodaalkalischer R-salzlösung einen leicht löslichen orangenen Farbstoff gab (der entsprechende Farbstoff der unsulfirten Säure ist schwer löslich). Dann wurde die Masse auf zerkleinertes Eis gegossen, mit Kalkmilch neutralisirt, wobei durch Eiszusatz Erhitzung verhindert wurde, abgesaugt, das Filtrat mit Soda genau umgesetzt und nach abermaligem Filtriren eingeeengt, bis Salzsäurezusatz eine reichliche Ausscheidung bewirkte. Dann wurde die auf etwa 50° abgekühlte Lösung mit Salzsäure angesäuert. Es krystallisirt so das saure Natriumsalz der obigen Trisulfosäure in weissen Blättchen aus. Die Ausbeute beträgt über 80 pCt. der Theorie. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gelingt es, das Salz in schönen farblosen Blättern zu erhalten, die 4 Molekeln Krystallwasser enthalten.

Die Analyse bewies das Vorliegen des Dinatriumsalzes einer Naphtylamintrisulfosäure:

Analyse: Ber für $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})(\text{SO}_3\text{Na})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

Procente: H_2O 14.43 f. wasserfr. Subst. Na 10.77

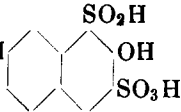
Gef. » » 15.23, 15.37 » 10.27, 10.32.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich, lässt sich aber aus der Lösung durch Alkohol, Salzsäure oder Kochsalz abscheiden. Das neutrale Natriumsalz ist nicht aussalzbar, was eine Trennung von der 2-Naphtylamin-3,7-disulfosäure ermöglicht. Das saure Baryumsalz ist leicht löslich und krystallisirt in Kügelchen. Die verdünnten Salzlösungen fluoresciren violettblau.

Charakteristisch ist das Verhalten der neuen Säure gegen Mineralsäuren in der Hitze. Erhitzt man nämlich die z. B. mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung längere Zeit zum Kochen, so wird die Säure quantitativ in die 2-Naphtylamin-3,7-disulfosäure zurückverwandelt und die abgespaltene Sulfogruppe lässt sich leicht im Filtrat als Schwefelsäure nachweisen. Hieraus geht zugleich hervor, dass eine Umlagerung bei dem Sulfürungsprocess nicht stattgefunden hat.

Wie wir im weiteren Verlaufe noch an mehreren Beispielen zeigen werden, besitzen die gleiche Eigenschaft, gegen verdünnte Mineralsäuren in der Hitze unbeständig zu sein, alle diejenigen β -Naphthol- und β -Naphthylaminsulfosäuren, die eine Sulfogruppe in der 1-Stellung enthalten. Nachdem unsere Versuche hierüber bereits abgeschlossen waren, ist uns die jüngst veröffentlichte Patentanmeldung (T. 3697)¹⁾ von G. Tobias bekannt geworden, in welcher der Nachweis geführt wird, dass die bisher als β -Naphtylschwefelsäure angesprochene Verbindung, die aus β -Naphthol und Schwefelsäure in der Kälte entsteht²⁾, nichts anderes ist, als 2-Naphthol-1-sulfosäure. Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass diese Säure beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren in β -Naphthol und Schwefelsäure zerfällt.

Durch diese Erkenntniss wird die oben angegebene Constitution für die vorliegende β -Naphthylamintrisulfosäure bereits sehr wahrscheinlich gemacht. Wir sind indessen auch noch auf einem anderen Wege zu derselben Formel gelangt. Wenn man nämlich die weiter unten zu beschreibende 2-Naphthol-1, 3, 7-trisulfosäure mit der dreifachen Menge 20 procentiger Ammoniakflüssigkeit unter Zusatz von etwas Chlorammonium mehrere Stunden auf etwa 190° im Autoclaven erhitzt, so erhält man (neben etwas 2-Naphthylamin-3, 7-disulfosäure) die obige Naphthylamintrisulfosäure mit allen ihren Eigenschaften, und da aus weiterhin anzuführenden Gründen jener Naphtholtrisulfosäure

wohl zweifellos die Constitution SO_3H  SO_3H zukommt,

so ist auch für die Naphthylamintrisulfosäure keine andere möglich.

Aeusserst interessant ist nun das Verhalten der vorliegenden Trisulfosäure gegen rauchende Schwefelsäure bei höherer Temperatur. Steigert man nämlich, nachdem die Bildung der 2-Naphthylamin-1,3,7-trisulfosäure stattgefunden hat, die Temperatur auf 120—130°, so lässt sich eine Veränderung leicht constatiren, wenn man eine mit Eis verdünnte und diazotirte Probe zu einer sodaalkalischen *R*-Salzlösung zusetzt: es scheidet sich jetzt wieder theilweise ein schwerlöslicher Azofarbstoff aus. Arbeitet man nun nach 6—8 stündigem Erhitzen auf 130° die Sulfirungsmasse auf, so findet man keine Spur von der 2-Naphthylamin-1, 3, 7-trisulfosäure mehr vor, dafür aber zwei neue Naphthylamintrisulfosäuren und eine Naphthylamin-tetrasulfosäure, die sich secundär aus einer dieser beiden gebildet hat! Wir beschreiben im Folgenden diese 3 Säuren, deren Constitutionen wir sämmtlich mit Sicherheit feststellen konnten.

¹⁾ Das Patent ist untordessen ertheilt worden: D. R.-P. 74688.

²⁾ Vgl. Armstrong, diese Berichte 15, 202 und Nietzki, ebenda 15, 305.

2-Naphtylamin-3,6,7-trisulfosäure, 

Wenn man die durch längeres Erhitzen der 2-Naphtylamin-3,7-disulfosäure mit 4 Theilen 40procentiger rauchender Schwefelsäure bei 130° erhaltene Sulfirungsmasse, was vortheilhaft ist, nur auf die beiden Trisulfosäuren verarbeiten will, so zerstört man die mitgebildete Tetrasulfosäure nach dem Eintragen der Masse in Eiswasser durch kurzes Kochen der sauren Flüssigkeit: sie geht dabei unter Abspaltung einer Sulfogruppe ebenfalls in Trisulfosäure über. Dann verarbeitet man in üblicher Weise auf eine Lösung der Natriumsalze und dampft diese soweit ein, dass bei Zusatz von Salzsäure ein dicker Krystallbrei entsteht. Die Lösung braucht zu dem Zwecke noch gar nicht sehr concentrirt zu sein. Dieser Krystallbrei besteht ausschliesslich aus dem sauren Natriumsalze der 2-Naphtylamin-3,6,7-trisulfosäure. Die Abscheidung desselben ist wegen seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser eine sehr vollständige. Das Salz wird abgesaugt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten. Es krystallisirt mit 3 Mol. Krystallwasser, die es bei 150° vollständig abgibt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_7(NH_2)(SO_3H)(SO_3Na)_2 + 3H_2O$.

Procente: H_2O 11.23, f. wasserfr. Subst. Na 10.77,

Gef. » » 11.73, 11.70, » 10.52, 10.43.

Das Salz krystallisirt aus heissem Wasser in seidglänzenden feinen langen Nadeln, die abgesaugt eine papierähnliche Masse geben. Es ist ziemlich löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem und sehr schwer löslich in kalter Salzsäure oder Kochsalzlösung. Das neutrale Natriumsalz ist leichter löslich, aber durch Natronlauge oder Kochsalz aus seinen Lösungen aussalzbar. Das neutrale Baryumsalz bildet weisse, auch in heissem Wasser schwer lösliche Flocken. Die verdünnten Salzlösungen der Säure fluoresciren stark blau. Die Diazoverbindung (saur. Na-Salz) stellt hellgelbe, ziemlich schwer lösliche Nadelchen dar; sie giebt mit *B*-Salz einen schwer löslichen rothen Farbstoff.

Die Diazoverbindung giebt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine Naphtoltrisulfosäure, die mit der weiter unten zu beschreibenden 2-Naphtol-3,6,7-trisulfosäure leicht identificirt werden kann.

Zur Ermittlung der Constitution dieser Säure haben wir die Diazoverbindung in üblicher Weise mit Zinnchlorür zur Naphtylhydrazintrisulfosäure reducirt. Das saure Natriumsalz dieser letzteren ist sehr schwer löslich und kann bequem aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt werden. Durch Kochen mit überschüssigem Kupfersulfat konnte die Hydrazingruppe glatt eliminirt werden. Die entstandene Naphtalintrisulfosäure zeigte die Eigenschaft, sich schon aus verdünnter Lösung mit Koch-

salz in Gestalt ihres Natriumsalzes aussalzen zu lassen. Diese Eigenschaft besitzt aber von allen bis jetzt bekannten Naphthalintrisulfosäuren nur die Naphthalin-2,3,6-trisulfosäure¹⁾. In der That war es leicht, sie mit dieser Säure, die zum Vergleich aus der 2-Naphtylamin-3,7-disulfosäure wie aus der 2-Naphtylamin-3,6-disulfosäure nach den Angaben des D. R.-P. 70296 dargestellt wurde, zu identificiren. Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid wurde aus allen drei Präparaten das schon von Armstrong und Wynne (loc. cit.) beschriebene Trisulfochlorid dargestellt: es krystallisirte aus Benzol in rechteckigen Platten vom Schmp. 202°. Nach diesen Feststellungen kann in der beschriebenen Säure nur die 2-Naphtylamin-3,6,7-trisulfosäure vorliegen.



In der Mutterlauge von der vorigen Säure befindet sich die andere oben erwähnte β -Naphtylamin-trisulfosäure. Um sie zu isoliren, macht man die saure Flüssigkeit wieder mit Natronlauge neutral, dampft auf ein kleines Volumen ein und säuert dann von Neuem an. Es krystallisirt, wenn auch langsam, das saure Natriumsalz der neuen Säure in undeutlichen Nadelchen aus. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol kann es rein erhalten werden.

Die Analyse des bei 150° getrockneten Salzes ergab:

Ber. für $C_{10}H_4(NH_2)(SO_3H)(SO_3Na)_2$

Procente: Na 10,77,

Gef. » » 10,47, 10,49.

Besser als dies saure Salz krystallisirt das neutrale Natriumsalz aus verdünntem heissem Alkohol in schönen radial gruppirten gelblichen Nadeln, die $5\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser (bei 160° völlig entweichend) enthalten.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_4(NH_2)(SO_3Na)_3 + 5\frac{1}{2}H_2O$.

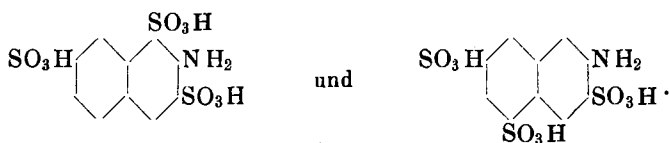
Procente: H_2O 18,06 f. wasserfr. Subst. Na 15,37,

Gef. » » 18,55, 18,63, » 15,07, 15,11.

Das Salz ist nicht aussalzbar, durch Alkoholzusatz wird es aus seiner wässrigen Lösung leicht erst ölig gefällt. Ueberhaupt sind die meisten Salze dieser Säure sehr leicht löslich. Charakteristisch für sie ist eine intensiv grüne Fluorescenz der verdünnten Lösungen. Die Diazoverbindung ist ebenfalls leicht löslich; sie giebt mit R-Salz einen leicht löslichen rothen Farbstoff.

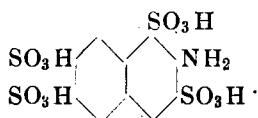
¹⁾ D. R.-P. 70296 (Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.). Armstrong und Wynne, Proc. of the chem. soc. 1893, 166.

Zur Constitutionsbestimmung haben wir auch hier wieder den mehrfach beschriebenen Weg betreten. Die aus der Diazoverbindung hergestellte Hydrazinverbindung ist ebenfalls leicht löslich und konnte nur mittels Alkohol zur Abscheidung gebracht werden. Sie lieferte mit Kupfersulfat gekocht eine Naphtalintrisulfosäure, die mit Phosphorpentachlorid ein Trisulfochlorid gab, das aus Benzol in grossen glänzenden Prismen, aus Aether in weissen Nadelchen vom Schmp. 165—166° krystallisirte. Es zeigte sich, dass hier die Naphtalin-1.3.7-trisulfosäure vorlag, die zum Vergleich aus 2-Naphtylamin-6.8-disulfosäure (Amido-G-Säure) durch Diazotiren, Behandeln mit Kaliumxanthogenat, Verseifen und Oxydiren des Bisulfids mittels Permanganat¹⁾ dargestellt wurde. Es konnte in Allem völlige Uebereinstimmung beobachtet werden. Von der Naphtalin-1.3.7-trisulfosäure leiten sich nun 2 β -Naphtylamintrisulfosäuren ab:



Da nun der ersteren Formel eine Säure entspricht, die wir oben bereits beschrieben haben, so bleibt nur die letzte Formel für die vorliegende Säure übrig. In Uebereinstimmung hiermit liefert auch die letztere beim Diazotiren und Kochen der Diazoverbindung mit verdünnten Säuren eine β -Naphtoltrisulfosäure, die fähig ist, Azofarbstoffe zu liefern.

2-Naphtylamin-1.3.6.7-tetrasulfosäure,

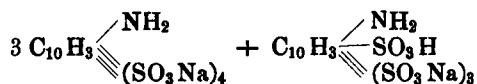


Diese Säure ist gleichfalls in dem Sulfirungsgemisch (bei 130°) enthalten; sie bildet sich secundär aus der 2-Naphtylamin-3.6.7-trisulfosäure und ihre Menge wächst mit der Länge der Sulfirungsdauer. Sie kann auf geeignete Weise aus dem Gemisch abgetrennt werden. Zweckmässiger ist es, indessen, für ihre Darstellung von der einheitlichen 2-Naphtylamin-3.6.7-trisulfosäure auszugehen und diese mit überschüssiger, stark rauchender Schwefelsäure längere Zeit (2 Tage) auf 100—130° zu erhitzen. Die Sulfirung ist beendet, wenn der Farbstoff einer mit Eis verdünnten und diazotirten Probe mit R-Salz leicht löslich geworden ist. Bei der Aufarbeitung der Masse muss Erhitzung in saurer Lösung vermieden werden, da die

¹⁾ D. R.-P. 70296 (Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.).

Säure sonst in Trisulfosäure zurückverwandelt wird. Alkalische Lösungen können dagegen ohne Gefahr über freiem Feuer eingedampft werden.

Die β -Naphthylamintetrasulfosäure bildet, wie es scheint, keine eigentlichen sauren Salze, deren Darstellung mehrfach versucht wurde. Es wurden bei den verschiedensten Darstellungen des sauren Natriumsalzes — auch als es durch Salzsäure aus wässriger Lösung ausgefällt wurde — folgende Zahlen für die bei 150—160° getrocknete Substanz gefunden: Na 15.77, 15.60, 15.74 und 15.90. Diese Zahlen würden auf die Formel



stimmen — doch möchten wir eine solche Formel nur mit allem Vorbehalt geben.

Das Natriumsalz ist leicht löslich, kann aber durch Salzsäure, Alkohol oder Kochsalz zur Abscheidung gebracht werden. Charakteristisch ist das neutrale Baryumsalz, das auch in heissem Wasser sehr schwer lösliche, wetzsteinförmige mikroskopische Kryställchen bildet. Verdünnte Lösungen des neutralen Natriumsalzes bleiben bei Zusatz von Chlorbaryumlösung zunächst klar, scheiden das Salz aber sofort beim Kochen aus. An der Luft getrocknet enthält dasselbe 6 Mol. Krystallwasser, die bei 150° vollständig weggehen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{NH}_2)(\text{SO}_3)_4\text{Ba}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

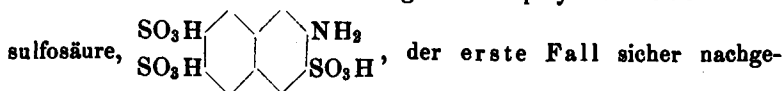
Procente: H_2O 12.84, f. wasserfr. Subst. Ba 37.38.

Gef. » » 13.24, 13.06, » 36.54, 36.47.

Die verdünnten Salzlösungen der Tetrasulfosäure zeigen eine starke, violettblaue Fluorescenz.

Dass dieser Säure die ihr zugeschriebene Constitution zukommt, folgt bereits aus der leichten Abspaltbarkeit der Sulfogruppe, die deshalb in der 1-Stellung stehen muss. In Uebereinstimmung hiermit steht auch die Thatsache, dass sich die Säure auch aus der unten zu beschreibenden 2-Naphtol - 1.3.6.7-tetrasulfosäure durch Erhitzen mit Ammoniak im Autoclaven auf nicht zu hohe Temperatur (180°) darstellen lässt. Ueber ihre Constitution kann nach diesen Beziehungen kaum ein ernstlicher Zweifel herrschen.

Die im Vorstehenden beschriebene Sulfrung der 2-Naphtylamin-3.7-disulfosäure ist in mehr als einer Beziehung theoretisch interessant. Zunächst ist in der Bildung der 2-Naphtylamin-3.6.7-trisulfosäure,



¹⁾ Proc. of the chem. soc. 1890, 130.

verstösst, wonach eine neue Sulfogruppe nicht in *o*-, *peri*- oder *p*-Stelle zu einer bereits vorhandenen eintreten soll. Wir wollen gleich hier erwähnen, dass weitere Untersuchungen, über die wir vielleicht später berichten werden, uns gezeigt haben, dass derartige Fälle keineswegs selten sind.

Des weiteren möchten wir noch auf die bemerkenswerthe Thatsache hinweisen, dass die 2-Naphtylamin-1.3.7-trisulfosäure bei Gegenwart von viel überschüssigem Schwefelsäureanhydrid quantitativ ihre 1-Sulfogruppe wieder abspaltet und sich dafür an zwei anderen Stellen sulfirt. Man hatte ähnliche Vorgänge schon früher beobachtet, und Armstrong und Wynne¹⁾ hatten deshalb die Ansicht vertreten, dass derartige »Umlagerungen« in der Naphtalinreihe häufig zu beobachten seien. H. Erdmann²⁾ hat dann die bisher bekannten »Umlagerungen« dieser Art in rationeller Weise durch Einwirkung von Wasser — hydrolytische Spaltung und Neusulfirung — zu erklären versucht. Man kann diese Erklärungsversuche gewiss gelten lassen für die von dem letzteren Forscher besprochenen Fälle; aber die hier mitgetheilten Versuche beweisen, dass auch in der Naphtalinreihe wirkliche Umlagerungen zu beobachten sind, und man wird also wohl in Zukunft auch solche Möglichkeiten in Betracht ziehen müssen.

III. Sulfirung der 2-Naphtol-7-sulfosäure.

Dass die 2-Naphtol-7-sulfosäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure eine β -Naphtoldisulfosäure liefert, ist schon vor 6 Jahren von Weinberg³⁾ gezeigt worden; die Constitution dieser Säure wurde dann von Armstrong und Wynne⁴⁾ ermittelt: sie ist 2-Naphtol-3.7-disulfosäure. Weinberg giebt an, dass unter allen Umständen nur diese eine Disulfosäure erhalten werden könne. Ueber die Bildung von Trisulfosäuren war bisher noch nichts bekannt geworden.

Wir haben auch die Sulfirung dieser Säure wieder aufgenommen und sind dabei auf eine ähnliche Mannigfaltigkeit gestossen, wie bei unseren Versuchen über die oben besprochenen Amidosäuren. Je nach dem angewandten Sulfirungsmittel und der Temperatur gelingt es, vier verschiedene Producte zu erhalten: 1) 2-Naphtol-3.7-disulfosäure, 2) 2-Naphtol-1.7-disulfosäure, 3) 2-Naphtol-1.3.7-trisulfosäure und 4) 2-Naphtol-1.3.6.7-tetrasulfosäure⁵⁾. Die letzt-

¹⁾ Proc. of the chem. soc. 1889, 5.

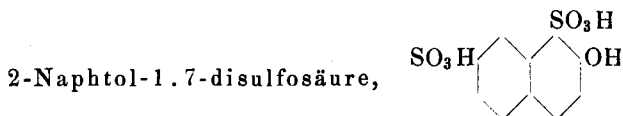
²⁾ Ann. d. Chem. 275, 194.

³⁾ Diese Berichte 20, 2911.

⁴⁾ Proc. of the chem. soc. 1890, 127.

⁵⁾ Beiläufig sei bemerkt, dass wir beim Behandeln von 2-Naphtol-7-sulfosäure mit $1\frac{2}{3}$ Theilen rauchender Schwefelsäure (25 pCt. Anhydrid) bei 80–90° noch eine fünfte Säure in geringer Menge erhalten konnten. Sie konnte durch ihr Baryumsalz abgetrennt werden. Sie erwies sich der Analyse zufolge als β -Naphtoldisulfosäure. Wir haben sie nicht näher untersucht.

genannte Säure endlich lässt sich leicht in eine weitere neue Säure überführen: in die 2-Naphtol-3.6.7-trisulfosäure. Es lässt sich in allen Fällen so einrichten, dass die eine oder die andere dieser Sulfosäuren ausschliesslich oder doch als Hauptproduct entsteht. Die 2-Naphtol-3.7-disulfosäure bildet sich beim Erhitzen mit 3—4 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade; hierbei wird, wie schon Weinberg bemerkt (*loc. cit.*), keine isomere Disulfosäure gebildet, wohl aber erhält man leicht daneben die 2-Naphtol-1.3.7-trisulfosäure, deren Menge von der Dauer und der Temperatur abhängig ist. Ganz anders verläuft dagegen die Sulfirung bei Anwendung von Schwefelsäurechlorhydrin.



Trägt man unter Kühlung mit Eiswasser 1 Theil 2-naphtol-7-sulfosaures Natrium in 3 Theile Schwefelsäurechlorhydrin ein, so geht das Salz unter starkem Schäumen in Lösung und nach einigen Stunden combinirt sich eine herausgenommene Probe sodaalkalisch nicht mehr mit Diazobenzol. Man trägt die Masse in Eiswasser ein, entfernt die Schwefelsäure mit Kalkmilch, filtrirt, fällt im Filtrat den Kalk wieder mit Pottasche aus und engt die erhaltene Lösung ein. Die gebildete β -Naphtoldisulfosäure lässt sich aus der Lösung durch Zusatz von Chlorkalium in Gestalt ihres Kaliumsalzes abscheiden, das man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht reinigen kann. Die Analyse bewies das Vorliegen einer Naphtoldisulfosäure.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5(OH)(SO_3K)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Proc.: H_2O 6.64, für wasserfr. Subst. K 20.53.

Gef. » » 6.83, 7.01, » 20.64, 20.31,

Das Krystallwasser entweicht bei 130° . Das Salz bildet farblose derbe Krystalle, in warmem Wasser leicht, schwer löslich in kalter Chlorkaliumlösung. Das Natriumsalz ist viel leichter löslich und krystallisirt aus Kochsalzlösung in feinen verfilzten Nadelchen. Das Baryumsalz ist schwer löslich in kaltem Wasser und krystallisirt in glänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln. Alkalische Salzlösungen der Säure fluoresciren schwach blau. Die Säure giebt, wie bereits erwähnt, keine Azofarbstoffe, woraus sich bereits der Schluss ziehen lässt, dass ihr die Constitution $OH : S : S = 2 : 1 : 7$ zukommt. Wir haben indessen den sicheren Beweis für diese Constitution noch durch Ueberführung in die entsprechende β -Naphtylamindisulfosäure erbracht. Zu diesem Zwecke erhitzen wir das Kaliumsalz der Naphtoldisulfosäure mit $2\frac{1}{2}$ Theilen 25procentigem Ammoniak und $\frac{1}{2}$ Theil Chlorammonium 10 Stunden auf etwa 190° . Aus der so erhaltenen Lösung konnte ohne Schwierigkeit das Kaliumsalz der 2-Naphtylamin-1.7-di-

sulfosäure in grossen Krystallen mit allen den oben beschriebenen Eigenschaften gewonnen werden. Dass auch umgekehrt die Darstellung der 2-Naphtol-1,7-disulfosäure aus der früher beschriebenen Amidosäure leicht möglich ist, ist gleichfalls schon erwähnt worden.

Es braucht wohl endlich kaum besonders hervorgehoben zu werden, dass die vorliegende Naphtoldisulfosäure gegen Mineralsäuren in der Hitze unbeständig ist: schon halbstündiges Kochen mit verdünnter (10procentiger) Salzsäure genügt, um die 1-Sulfogruppe quantitativ abzuspalten.



Diese Säure erhält man als einziges Product bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Theil 2-naphtol-7-sulfosäurem Natrium mit 3 Theilen 25-procentiger rauchender Schwefelsäure auf 80—90°. Dass sie auch schon bei Anwendung von conc. Schwefelsäure neben der Disulfosäure entsteht, ist bereits erwähnt worden. Zur Isolirung der Säure gießt man die Sulfirungsmasse in Eiswasser und neutralisirt unter Vermeidung von starker Erhitzung mit Kalkmilch. Das Filtrat, mit Soda genau umgesetzt, liefert eine Lösung des Na-Salzes, das aus der eingeeengten Flüssigkeit durch Zusatz von Alkohol als weisses Krystallpulver gefällt werden kann. Auch das Baryumsalz eignet sich sehr gut zur Abscheidung: man versetzt mit Chlorbaryumlösung, filtrirt von etwas Baryumsulfat und verdampft zur Krystallisation.

Das Natriumsalz gab nach dem Trocknen 150—170° stimmende Werthe für Trisulfosäure.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_4(OH)(SO_3Na)_3$

Procente: Na 15.33.

Gef. > > 15.35, 15.38.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, schwer- oder unlöslich in Alkohol. Auch das Baryumsalz ist leicht löslich, es krystallisirt undeutlich; beim schnellen Abkühlen heisser Lösungen scheidet es sich meist gallertartig aus, besser bei langsamem Erkalten. Alkalische Salzlösungen der Säure fluoresciren schön bläulichgrün. Die Säure combinirt sich sodaalkalisch gleichfalls nicht mit Diazobenzol, woraus hervorgeht, dass eine Sulfogruppe in der 1-Stellung sich befinden muss. Hiermit steht auch in Uebereinstimmung, dass sie beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren glatt die 2-Naphtol-3,7-disulfosäure zurückliefert. Ueber ihre Constitution dürfte hiernach kein Zweifel herrschen. Dass sie beim Erhitzen mit Ammoniak in die 2-Naphtylamin-1,3,7-trisulfosäure übergeführt werden kann, ist früher bei dieser schon auseinandergesetzt worden.



Diese β -Naphtoltetrasulfosäure entsteht als einziges Product, wenn man die vorhergehende Säure bei höherer Temperatur weiter sulfirt. Man kann auch von dem 2-naphtol-7-sulfosauren Natrium direct ausgehen und dies in 4 Theile rauchende Schwefelsäure von 40 pCt. SO_3 eintragen, allmählich auf 120—130° erwärmen und hierbei etwa 8 Stunden erhalten. Die Aufarbeitung geschieht in üblicher Weise, doch mit der Vorsicht, dass eine Erhitzung der Lösung, solange sie sauer ist, durch Eiszusatz verhindert wird. Die Isolirung erfolgt in der Form des Baryumsalzes, das auf Zusatz von Chlorbaryumlösung zur heissen Natriumsalzlösung als schweres sandiges Krystallpulver ausfällt. Durch Kochen mit der genau nöthigen Menge Sodalösung und Filtriren von Baryumcarbonat erhält man daraus leicht eine Lösung des reinen Natriumsalzes, aus der dieses durch Alkohol krystallinisch abgeschieden werden kann. Die Analyse des Salzes (bei 150° getrocknet) bewies das Vorliegen einer Naphtoltetrasulfosäure.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})(\text{SO}_3\text{Na})_4$

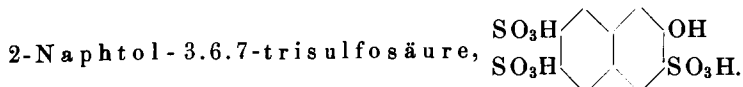
Procente: Na 16.66.

Gef. » » 16.41, 16.44.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich, äusserst schwer dagegen in Alkohol. Das Baryumsalz ist, wie schon bemerkt, ein schwerer sandiger Niederschlag, der auch in kochendem Wasser sehr schwer löslich ist. Alkalische Salzlösungen fluoresciren stark bläulich grün. Auch diese Säure kuppelt sich nicht als solche mit Diazverbindungen zu Azofarbstoffen, so dass auch in ihr die 1-Stellung besetzt sein muss. Hieraus, sowie aus der Thatsache, dass sie beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in die nachfolgende 2-Naphtol-3.6.7-trisulfosäure übergeführt werden kann, ergiebt sich ihre Constitution. Dass sie ferner beim Erhitzen mit Ammoniak in die früher beschriebene β -Naphtylamintetrasulfosäure übergeführt werden kann, ist bei dieser bereits erwähnt worden: diese Reaction erfordert aber einige Vorsicht, wenn man ein gutes Resultat erzielen will, da bei zu hohem oder zu langem Erhitzen leicht Sulfogruppen abgespalten werden.

Ausser dieser Tetrasulfosäure konnte in der Sulfirungsmasse kein weiteres Product nachgewiesen werden; auch entfernte sich die Ausbeute nicht weit von der von der Theorie geforderten. Die complicirten Verhältnisse, wie sie bei den entsprechenden Amidosäuren beobachtet wurden, kommen also in der Naphtolreihe in Wegfall. Es möge übrigens noch bemerkt werden, dass in der Bildung der Naphtol- und Naphtylamintetrasulfosäure der erste Fall vorliegt, wo die Sulfirung eines Naphtol- oder Naphtylaminderivates bis zu einer Tetra-

sulfosäure beobachtet worden ist. Sulfirt sich doch β -Naphthol selbst mit 40 procentiger rauchender Schwefelsäure in grossem Ueberschuss bei 120° nicht weiter als bis zur 2.3-Naphtsulton-6.8-disulfosäure¹⁾.



1 Th. Natriumsalz der β -Naphtholtetrasulfosäure wird mit 10 Th. 10 procentiger Salzsäure am Rückflusskühler etwa 1—2 Stunden gekocht. Beim Erkalten der Lösung entsteht ein aus feinen weissen Nadelchen bestehender Krystallbrei des Natriumsalzes der neuen Säure. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und bei 160° getrocknet erwies sich das Salz als das normale Natriumsalz einer Naphtholtrisulfosäure.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_4(OH)(SO_3Na)_3$

Procente: Na 15.33.

Gef. » » 15.23, 15.34.

Dies Natriumsalz zeichnet sich im Gegensatz zu denen der bisher bekannten Naphtholtrisulfosäuren durch seine Schwerlöslichkeit aus, so dass es sich, wie erwähnt, bequem aus reinem Wasser umkrystallisiren lässt. Noch schwerer löslich ist es in Salzsäure und Kochsalzlösung. Es ist unlöslich in Alkohol. Besonders charakteristisch für diese Naphtholtrisulfosäure ist auch das Baryumsalz; es ist schwer löslich und gallertartig; selbst stark verdünnte heisse Lösungen desselben erstarren beim Erkalten zu einer durchscheinenden Gallerte. Die alkalischen Lösungen der Salze fluoresciren stark blaugrün. Die Säure combinirt sich mit Diazoverbindungen glatt zu meist schwer löslichen Azofarbstoffen.

Dass vorliegender Säure die ihr zugeschriebene Constitution wirklich zukommt, geht daraus hervor, dass die 2-Naphtylamin-3.6.7-trisulfosäure diazotirt und mit Schwefelsäure gekocht eine mit ihr vollkommen identische Naphtholtrisulfosäure liefert, wie bereits oben (S. 1201) erwähnt worden ist. Wir haben aber auch den umgekehrten Weg eingeschlagen und sie durch Erhitzen mit Ammoniak in der üblichen Weise in die Naphtylamintrisulfosäure übergeführt und haben, wie nicht anders zu erwarten war, auch auf diesem Weg das gleiche Resultat erzielt.

Am Schlusse der Beschreibung unserer Versuche angelangt, fassen wir die theoretisch wichtigeren Resultate, die sich aus ihnen ergeben, nochmals in aller Kürze zusammen:

1. Der von Armstrong und Wynne aufgestellten Sulfirungsregel darf nunmehr keine allgemeine Gültigkeit mehr zugeschrieben werden.

¹⁾ Nietzki, Chemikerzeitung 1891, 1, 296.

2. Auch bei Gegenwart von Schwefelsäureanhydrid sind — bei höherer Temperatur — Wanderungen von Sulfogruppen im Naphtalin-kern möglich.

3. Die 2-Amidogruppe vermag unter Umständen eine Sulfogruppe auch in die 4-Stellung zu dirigiren.

4. Alle β -Naphtol- und β -Naphtylaminsulfosäuren, die eine Sulfogruppe in α -Orthostellung zur Oxy- oder Amidogruppe enthalten, sind dadurch ausgezeichnet, dass sie diese Sulfogruppe schon beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wieder abspalten, und zwar erfolgt diese Reaction bei den Naphtolsulfosäuren meist leichter als bei den Naphtylaminsulfosäuren.

Elberfeld, Anfang April 1894.

225. Max Weger: Ueber Brom- und Oxysebacinsäuren.

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium Leipzig; mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 26. April.)

A. Bromsebacinsäuren.

A. Claus und Th. Steinkauler¹⁾ haben durch Erhitzen von Sebacinsäure mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Brom im geschlossenen Rohre auf 160 bis 170° eine Bibromsebacinsäure dargestellt, für welche sie den Schmelzpunkt 115° angeben. Dieselbe soll beim Kochen ihres Natriumsalzes mit Wasser in eine Oxysebacinsäure $C_{10}H_{15}(OH)O_4$ übergehen, welche bei 143° schmilzt und zwischen 90 und 87° wieder erstarrt. Das Silbersalz der Dibromsebacinsäure dagegen gab ihnen beim Kochen mit Wasser eine Dioxysebacinsäure, welche den Schmelzpunkt 130° und den Erstarrungspunkt 85° zeigte.

Vier Jahre später haben Auwers und Bernhardt²⁾ unter Anwendung der Volhard'schen Bromirungsmethode alle untersuchten Dicarbonsäuren, welche neben jeder Carboxylgruppe mindestens ein α -ständiges Wasserstoffatom enthalten, in zweifach gebromte Säuren übergehen sehen und so auch eine Dibromsebacinsäure von 117,5 bis 119° Schmp. erhalten. Als diese Arbeit erschien, hatte ich bereits das Studium der gleichen Reaction begonnen und dabei theilweise etwas abweichende Ergebnisse erzielt, welche die vollständige Durchführung der Versuche wünschenswerth erscheinen liessen.

Vollkommen reine Sebacinsäure wurde in Mengen von je 100 g mit 100 g Phosphortribromür gemischt und mit 220 g trockenem Brom

¹⁾ Diese Berichte 20, 2882.

²⁾ Diese Berichte 24, 2209.