

Rückflusskühler mit Acetylchlorid nicht das bei 187—189° schmelzende Anhydrid giebt, sondern unverändert bleibt.

Wenn die Säure  $C_8H_{12}O_4$  mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und in der Hitze oxydirt wird, so verbrennt ein Theil zu Oxalsäure, während ein anderer Theil zu der Säure  $C_8H_{12}O_5$  oxydirt wird, welche sowohl durch die Analyse als auch durch die Eigenschaften des Calciumsalzes charakterisirt wurde. Das Studium dieser beiden Säuren wird fortgesetzt werden, um weitere Rückschlüsse auf die Constitution der Camphersäure, von welcher sie herkommen, zu erlangen.

Istituto di chimica farmaceutica nella Ra. Università di Roma.

#### 406. O. Dressel und R. Kothe: Ueber Sulfirungen in der Naphtalinreihe.

(II. Abhandlung.)

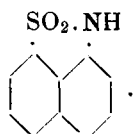
[Mittheilung aus dem allgemeinen Laboratorium der Farbenfabriken vormals  
Fr. Bayer & Co.]

(Eingegangen am 19. Juli.)

Vor Kurzem haben wir über eine Untersuchung der Sulfirungsproducte einiger  $\beta$ -Naphtol- und  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäuren berichtet <sup>1)</sup>. In der nachfolgenden Mittheilung möchten wir einige weitere Sulfirungsversuche in der Naphtalinreihe beschreiben, die, wie wir glauben, in mancher Hinsicht theoretisches Interesse beanspruchen dürfen.

##### 1. Ueber Naphtsultamsulfosäuren.

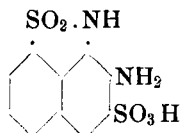
Bei Versuchen über die Weitersulfirung solcher  $\alpha$ -Naphtylaminsulfosäuren, die eine Sulfogruppe in *peri*-Stellung zur Amidogruppe enthalten, haben wir die bemerkenswerthe Beobachtung gemacht, dass die hierbei entstandenen Producte die für aromatische Amidosulfosäuren charakteristischen Eigenschaften vollständig eingebüsst hatten; die Amidogruppe war in diesen Körpern durch die üblichen Reactionen nicht mehr nachzuweisen. Eine eingehendere Untersuchung ergab denn auch, dass in diesen Fällen die *peri*-Sulfogruppe mit der Amidogruppe unter Wasseraustritt und Ringschluss reagirt hatte, dass also in den Körpern Derivate der folgenden Verbindung vorliegen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1193.

Wir haben hier somit das vollkommene Analogon des Anhydrids der 1-Naphtol-8-sulfosäure vor uns, für das H. Erdmann den Namen »Naphtsulton« eingeführt hat <sup>1)</sup>. In Uebereinstimmung damit schlagen wir für die obige Verbindung die Bezeichnung »Naphtsultam« vor. Wir wollen übrigens gleich hier bemerken, dass uns die Darstellung des Naphtsultams selbst, der Muttersubstanz der unten zu beschreibenden Körper, bis jetzt noch nicht gelungen ist.

Es ist in der Literatur bereits eine Verbindung beschrieben worden, die sich mit Wahrscheinlichkeit von dem Naphtsultam ableitet. Beim Erhitzen des Xylidinazofarbstoffes der  $\epsilon$ -Naphtolsulfamid-sulfosäure mit verdünnten Alkalien und durch Reduction des so gebildeten neuen Azofarbstoffes erhielt Bernthsen <sup>2)</sup> neben Xylidin eine Säure, die er als inneres Anhydrid einer *o*-Naphtylendiaminsulfosäure anspricht, und der er die Constitution



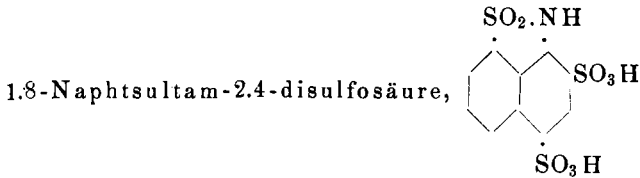
beilegt. Wenn nun auch Bernthsen zwingende Beweise für die Richtigkeit dieser Constitution nicht beigebracht hat, so halten wir doch mit ihm die genannte Formulierung für die wahrscheinlichste, um so mehr, als er für jene Säure als Merkmal die gelbe Farbe ihrer alkalischen Lösung anführt — eine Eigenschaft, die auch wir an allen von uns untersuchten Naphtsultamsulfosäuren beobachtet haben, und die für diese Körperklasse charakteristisch zu sein scheint.

Die Anhydridbildung zwischen Amido- und Sulfogruppe findet, wie unsere Versuche ergeben haben, immer statt, wenn man solche Naphtylaminsulfosäuren, die diese Gruppen in *peri*-Stellung enthalten, mit rauchender Schwefelsäure in der Wärme behandelt. Wir haben dies für sämtliche bis jetzt bekannten Säuren nachgewiesen, die dieser Bedingung genügen. Andererseits sind es aber auch nur die *peri*-Derivate, die zu diesem Ringschluss befähigt zu sein scheinen; wenigstens waren unsere Bemühungen, ihn bei Naphtylaminsulfosäuren mit *ortho*-Stellungen (1.2 und 2.3) zu bewirken, sämtlich ohne Erfolg. Auch hier zeigt sich also wieder einmal die so häufig beobachtete Thatsache, wie sehr gerade die *peri*-Stellung im Naphtalin-kern Anhydridbildungen begünstigt.

Wir begnügen uns damit, im Folgenden an zwei Beispielen das Gesagte<sup>1)</sup> zu erläutern, da wir diese eingehender untersucht haben, und da die betreffenden Verbindungen auch ihrer Constitution nach sicher bestimmt worden sind.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 247, 345.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 3094.



1 Th. saures Natriumsalz der 1-Naphtylamin-4.8-disulfosäure <sup>1)</sup> wird allmählich in 5—6 Th. rauchende Schwefelsäure von 25 pCt. Anhydridgehalt eingetragen und dann auf dem Wasserbade erwärmt. Es findet Lösung statt, nach mehrstündigem Erhitzen erstarrt indessen die ganze Masse meist zu einem festen, grauen Krystallbrei. Nach 6—8 stündigem Erhitzen auf 80—90° verschluckt eine herausgenommene, mit Wasser verdünnte Probe keine salpetrige Säure mehr. Ist dieser Punkt erreicht, so trägt man die Masse in Eiswasser ein, entfernt die Schwefelsäure durch Kalkmilch und im Filtrat den Kalk durch Soda und concentrirt die erhaltene Natriumsalzlösung. Die nicht zu stark eingeeengte Lösung wird dann noch warm mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Erkalten krystallisirt das Natriumsalz der neuen Säure in prachtvollen, grossen gelben Blättern aus. Durch Umkrystallisiren aus mässig verdünntem, heissem Alkohol lässt es sich leicht vollkommen rein erhalten. Das Salz enthält, trotzdem in der Säure nur zwei ungebundene Sulfogruppen vorhanden sind, drei Natriumatome; eins derselben muss also den Imidwasserstoff ersetzen. Es ist ja eine längst bekannte Thatsache, dass Säurederivate des Ammoniaks mit Basen salzartige Verbindungen zu liefern vermögen; in unserem Falle wird der negative Charakter offenbar durch Häufung der Sulfogruppen noch bedeutend verstärkt. Das Salz enthält lufttrocken 8½ Molekeln Krystallwasser, wovon die letzten Reste bei 160° vollständig weggehen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{N} \cdot \text{NaSO}_2)(\text{SO}_3\text{Na})_2 + 8\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  26.19; für wasserfr. Subst.: Na 16.01.

Gef. » » 26.12, 26.44; » 16.26, 16.35.

Das neutrale Natriumsalz einer Naphtylamintrisulfosäure würde dagegen 15.35 pCt. Na verlangen.

Das naphtsultamdisulfosaure Natrium ist ein äusserst beständiger Körper; es kann ohne die mindeste Zersetzung bis über 180° erhitzt werden. Es löst sich sehr leicht in Wasser, schwer dagegen in Aethylalkohol. In heissem Methylalkohol ist es leichter löslich und lässt sich daraus umkrystallisiren. Sehr charakteristisch ist für die Substanz die prachtvolle grüne Fluorescenz, die sie selbst sehr verdünnten Lösungen ertheilt und die an jene des Fluoresceïns erinnert.

<sup>1)</sup> Patent No. 40571, vgl. Armstrong u. Wynne, Proc. of the chem. soc. 1890, 126 (diese Berichte 24, Ref. 715.)

Im durchfallenden Licht sind die Lösungen, wie das feste Salz selbst, gelb gefärbt. Durch Uebersättigen der Lösungen mit einer Mineralsäure verschwinden Fluorescenz wie Farbe fast vollkommen. Das entsprechende Baryumsalz ist in Wasser ebenfalls sehr leicht löslich. Die Salze schmecken intensiv bitter.

Säuert man eine heisse concentrirte Lösung des Trinatriumsalzes mit Salzsäure an, so krystallisirt beim Erkalten ein saures Salz in schönen, feinen, farblosen Nadeln aus. Dies ist gleichfalls leicht löslich in Wasser, schwerer in verdünntem Alkohol oder in mässig concentrirter Salzsäure. Es enthält 2 Atome Natrium und lufttrocken 2 Molekeln Krystallwasser, von denen eins bei 100—110°, das andere aber vollständig erst bei 170—180° entweicht.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_4(NHSO_2)(SO_3Na)_2 + 2H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  8.09; für wasserfr. Subst.: N 11.24.

Gef. » » 7.98, 7.93; » 11.09, 11.07.

Das Salz zeigt, trotzdem alle freien Sulfogruppen abgesättigt sind, doch stark saure Eigenschaften, entwickelt z. B. aus Carbonaten stürmisch Kohlensäure. Das entsprechende Baryumsalz ist schwerer löslich und krystallisirt in zu Kügelchen vereinigten Nadelchen.

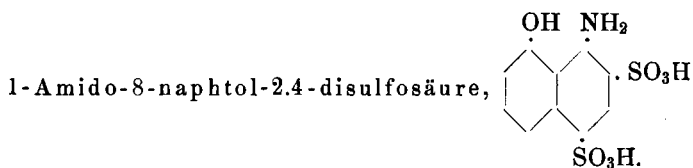
Gegen die Auffassung der vorliegenden Säure als Naphtylamintrisulfosäure spricht ausser den Analysen ihr gesamtes chemisches Verhalten, vor allem ihre vollkommene Indifferenz gegen salpetrige Säure. Auch die intensiv gelbe Farbe der neutralen Salze weist auf eine abweichende Constitution hin. Man ist demnach dazu gezwungen, die Säure den Naphtsulton-sulfosäuren an die Seite zu stellen, und mit dieser Auffassung steht auch das ganze Verhalten derselben in Einklang. Die schon von Erdmann<sup>1)</sup> hervorgehobene Beständigkeit des Naphtsultonringes findet sich auch bei dem Naphtsultamring wieder, nur in bei weitem verstärktem Maasse. Während jener z. B. durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien leicht aufgespalten wird, kann man obige Säure mit mässig concentrirter Alkalilauge kochen, ohne dass sie die geringste Veränderung erfährt. Ueberhaupt ist es uns bis jetzt nicht gelungen, sie in die zugehörige Naphtylamintrisulfosäure überzuführen. Erhitzen mit verdünnten Säuren im Rohr auf höhere Temperaturen bewirkt zwar Aufspaltung des Ringes, jedoch erst bei der Temperatur, bei welcher bereits Sulfogruppen abgespalten werden. So konnten wir durch Erhitzen von 1 Theil des neutralen Natriumsalzes mit 5 Theilen 20procentiger Salzsäure auf 140—150° während mehrerer Stunden glatt die 1-Naphtylamin-8-sulfosäure erhalten, die durch Ueberführung in das Naphtsulton leicht zu charakterisiren war<sup>2)</sup>. Auch als wir das Salz mit dem dreifachen Gewicht starker Ammoniakflüssigkeit im Autoclaven auf 40 Atmosphären längere Zeit

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 247, 345.

<sup>2)</sup> ebenda.

erhitzten, blieb es unverändert. Endlich mag noch erwähnt sein, dass die Säure sich weder in alkalischer noch in saurer Lösung mit Diazverbindungen zu combiniren vermag.

Trotz der Indifferenz der neuen Säure gegen die verschiedensten Reagentien gelang es uns doch, ihre Constitution mit Sicherheit festzustellen — allerdings auf einem Umwege. Diese Möglichkeit wurde gegeben durch ihr Verhalten gegen schmelzendes Alkali. Hierbei wird nämlich der Sultamring aufgespalten, zugleich aber die dabei entstehende Sulfogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt: es entsteht eine Amidonaphtoldisulfosäure, deren Substituenten, wie die weiterhin mitzutheilende Untersuchung ergibt, die Stellungen 1, 2, 4, 8 einnehmen.



Zur Darstellung dieser Säure trägt man 1 Theil des naphtsultamidisulfosauren Natriums in 2—3 Theile geschmolzenes Aetznatron (mit ca. 10 pCt. Wasserzusatz) ein und steigert die Temperatur unter Rühren auf 180—190°. Hierbei geht die Reaction sehr schnell und innerhalb weniger Minuten vor sich. Man löst die Schmelze in wenig Wasser und säuert mit Salzsäure an. Beim Erkalten erstarrt dann die Lösung zu einem Krystallbrei des sauren Natriumsalzes obiger Säure. Man saugt ab und krystallisirt am besten aus mässig concentrirter Salzsäure um. Das Salz enthält eine Molekel Krystallwasser, auf dessen directe Bestimmung wir indessen verzichten mussten, da bei 100° nur ein Theil desselben entweicht, bei höherer Temperatur aber Zersetzung eintritt.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_4(OH)(NH_2)(SO_3H)(SO_3Na) + H_2O$ .

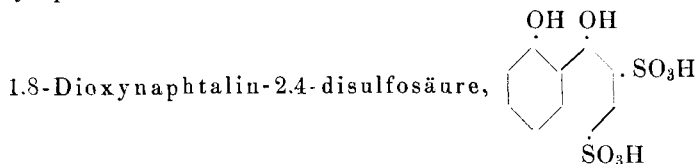
Procenle: Na 6.12.

Gef. » » 6.25, 6.10.

Dieses Salz ist in Wasser sehr leicht, schwerer in Salzsäure löslich und krystallisirt in feinen, weissen Nadelchen. Das entsprechende Kaliumsalz und das Baryumsalz sind etwas schwerer löslich. Verdünnte alkalische Lösungen der Salze fluoresciren schön grün. Eisenchlorid erzeugt in den Lösungen der sauren Salze eine intensiv dunkelgrüne Färbung. Eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung des sauren Natriumsalzes giebt bei Zusatz von Natriumnitrit eine rothgelbe Diazverbindung, die sich mit Kochsalz aussalzen lässt; dieselbe giebt mit überschüssiger Sodalösung eine schmutzig gelbbraun gefärbte Flüssigkeit.

Diazoverbindungen combiniren sich mit der Amidonaphtoldisulfosäure in alkalischer oder essigsaurer Lösung zu sehr schönen, klaren Azofarbstoffen, die mit Alkali wenig oder nicht umschlagen.

Wenn die 1-Amido-8-naphtol-2,4-disulfosäure mit schmelzendem Natron höher als oben angegeben ist erhitzt wird, so tritt eine weitere Reaction ein: es wird auch die Amidogruppe unter Entwicklung von Ammoniak durch Hydroxyl ersetzt, und es entsteht eine Dioxynaphtalindisulfosäure.



Zur Darstellung dieser Säure gingen wir direct von der Naphtsultamidisulfosäure aus und erhitzen in einem kleinen kupfernen Autoclaven mit Rührwerk 200 g naphtsultamidisulfosaures Natrium mit 400 g Natron und 200 g Wasser 6 Stunden auf 270°. Der sich hierbei bildende starke Druck infolge des frei werdenden Ammoniaks wurde zeitweilig abgelassen. Die Schmelze wurde nach Beendigung der Operation mit Salzsäure angesäuert und erstarrte beim Erkalten zu einem aus feinen, weissen Nadelchen bestehenden Krystallbrei. Man löst diesen nach dem Absaugen am zweckmässigsten in überschüssiger Natronlauge und verdampft die filtrirte Lösung auf dem Wasserbad zur beginnenden Krystallisation. Lässt man jetzt langsam abkühlen, so krystallisiren prachtvolle grosse Krystalle eines basischen Natriumsalzes der Dioxysäure, die 4 Molekeln Krystallwasser (bei 150—160° völlig entweichend) enthalten.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_4(OH)(ONa)(SO_3Na)_2 + 4H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  15.72; für wasserfr. Subst.: Na 17.87.

Gef. » » 15.29, 15.74; » 17.83, 17.97.

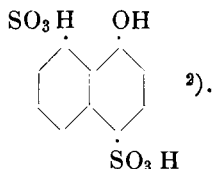
Dieses Salz ist für die Säure ausserordentlich charakteristisch; es bildet schiefwinklige Prismen oder Platten, die grünliche Fluorescenz besitzen. Bemerkenswerth ist, dass auch bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge die eine Hydroxylgruppe nicht durch Natrium ersetzt wird. Säuert man eine sehr concentrirte Lösung des Salzes mit Salzsäure an, so krystallisirt das Dinatriumsalz in feinen, weissen Nadelchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind, sich aber durch Kochsalz aussalzen lassen. Etwas schwerer löslich ist das entsprechende Baryumsalz, das ebenfalls in feinen Nadelchen krystallisirt. Die Dioxynaphtalindisulfosäure combinirt sich essigsauer mit Diazoverbindungen zu klaren Azofarbstoffen; Diazobenzol liefert z. B. ein Fuchsinroth<sup>1)</sup>, das mit Alkalien nach Gelb umschlägt.

<sup>1)</sup> Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. Pat. No. 58618.

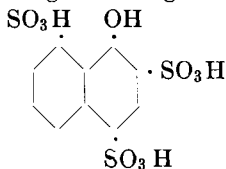
Die mit Salzsäure versetzte Lösung der Säure liefert beim Zusatz von Nitrit eine orangefelbe, leicht aussalzbare Mononitrosoverbindung. Erhitzt man die Säure mit 5 Theilen 20proc. Schwefelsäure im Rohr auf 160°, so werden beide Sulfogruppen glatt abgespalten, und man erhält 1, 8 - Dioxynaphtalin <sup>1)</sup> mit allen seinen Eigenschaften.

Hierdurch ist auch die oben beschriebene Amidonaphtoldisulfosäure als ein Abkömmling des 1, 8-Amidonaphtols charakterisirt. Auf einem Umwege ist es uns nun auch gelungen, die Stellung der beiden Sulfogruppen in diesen Verbindungen zu ermitteln.

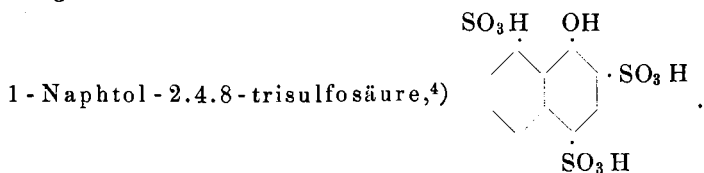
Wenn man Naphtsulton mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, und die Sulfirungsmasse in üblicher Weise durch Kalken u. s. w. aufarbeitet, so erhält man, wie bekannt, die 1-Naphtol-4, 8-disulfosäure,



Diese geht nun, wie schon früher im hiesigen Laboratorium gefunden worden ist, bei weiterem Sulfiren in eine  $\alpha$ -Naphtoltrisulfosäure über, die beim Verschmelzen mit Natron die soeben näher beschriebene Dioxynaphtalindisulfosäure liefert <sup>3)</sup>. Da nun der Naphtoltrisulfosäure, wie wir im Folgenden zeigen werden, die Constitution



zukommt, so müssen die Sulfogruppen in den oben beschriebenen Säuren gleichfalls die 2- und 4-Stellung einnehmen.



Man kann zur Darstellung dieser Säure direct vom Naphtsulton ausgehen, braucht also die 1-Naphtol-4, 8-disulfosäure nicht erst zu

<sup>1)</sup> H. Erdmann, Ann. d. Chem. 247, 357.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 40571. Vergl. Bernthsen, diese Berichte 23, 3090.

<sup>3)</sup> Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. Englisches Patent No. 3397. A. D. 1890. Französisches Patent vom 8. März 1890, Zusatz zu No. 200520.

<sup>4)</sup> Ebenda.

isoliren. Man trägt unter Eiskühlung 1 Th. Naphtsulton in 5 Th. rauchende Schwefelsäure von 25 pCt. Anhydridgehalt ein und lässt unter bisweiligem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis eine mit Alkali übersättigte, erhitzte und wieder abgekühlte Probe keinen Farbstoff mit Diazobenzol mehr giebt. Dies ist nach 1 bis 2 Tagen der Fall. Dann giesst man die Masse, die offenbar die Naphtsultondisulfosäure enthält, in Eiswasser, neutralisirt mit Kalkmilch, filtrirt heiss vom Gyps und fällt das Filtrat genau mit Soda aus. Die so erhaltene Natriumsalzlösung wird eingedampft bis sie beim Ansäuern mit Salzsäure einen Krystallbrei giebt. Das normale Natriumsalz der  $\alpha$ -Naphtoltrisulfosäure scheidet sich hierbei als weisses, sandiges Krystallpulver aus. Zur Reinigung löst man das Salz in heissem Wasser, entfernt hartnäckig anhaftende Spuren von Natriumsulfat durch genaues Ausfällen mit Chlorbaryum und scheidet es aus dem Filtrat durch Zusatz von Alkohol aus. Es enthält lufttrocken  $1\frac{1}{2}$  Molekeln Wasser, die bei  $160^{\circ}$  entweichen.

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

Procente:  $H_2O$  5.66; in wasserfr. Substanz Na 15.33.

Gef. » » 5.52, 5.49; » 15.30, 15.33.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich, schwerer in concentrirter Kochsalzlösung und sehr schwer löslich in Alkohol. Seine verdünnte wässrige Lösung wird durch einen Tropfen Eisenchloridlösung tiefblau gefärbt. Verdünnte alkalische Lösungen des Salzes zeigen eine charakteristische, intensiv grüne Fluorescenz. Die Säure vermag sich nicht mit Diazoverbindungen zu combiniren, wodurch schon die oben angegebene Constitution sehr wahrscheinlich gemacht wird.

Trägt man das Natriumsalz in 2 Theile geschmolzenes Aetznatron ein und steigert die Temperatur der Schmelze unter Rühren auf  $210^{\circ}$ , so wird in kurzer Zeit die anfangs dünnflüssige Schmelze plötzlich fest. Löst man sie in wenig Wasser und säuert mit Salzsäure an, so erhält man beim Erkalten einen Krystallbrei des Dinatriumsalzes der 1, 8-Dioxynaphtalin-2, 4-disulfosäure. Durch Ueberführung in das charakteristische Trinatriumsalz, sowie durch alle Reactionen konnte die Identität mit der oben beschriebenen Säure leicht festgestellt werden; die eine der S. 2142 gegebenen Analysen ist mit einem nach dieser Methode dargestellten Präparat vorgenommen.

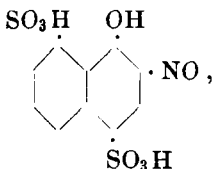
Dass nun der  $\alpha$ -Naphtoltrisulfosäure aus Naphtsulton wirklich die Constitution  $1 : 2 : 4 : 8$  zukommt, geht zwar bereits aus ihrer Unfähigkeit, Azofarbstoffe zu liefern, hervor, und auch die Thatsache, dass 1-Naphtol-4-sulfosäure sich in der 2-Stellung weiter sulfirt<sup>1)</sup> spricht hierfür; wir haben es jedoch für zweckmässig erachtet, noch einen directen Beweis für diese Annahme zu liefern, um uns zu über-

<sup>1)</sup> Bender, diese Berichte 22, 999; Conrad und Fischer, Ann. d. Chem. 273, 102.

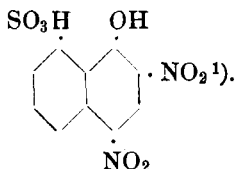


zeugen, dass bei der Sulfurung keine Umlagerungen stattgefunden haben. Wir gelangten auf die folgende Weise zum Ziel.

Bekanntlich giebt die 1-Naphtol-4, 8-disulfosäure beim Behandeln mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung:



und diese liefert bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure den unter dem Namen »Brillantgelb« oder »Naphtalgelb RS« bekannten gelben Farbstoff, dem sehr wahrscheinlich die folgende Constitution zukommt:



Jedenfalls ist es zweifellos, dass sich die 4 Substituenten in den Stellungen 1, 2, 4, 8 befinden, welche von den beiden Sulfogruppen auch durch eine Nitrogruppe verdrängt worden sein mag. Es war nun zu erwarten, dass derselbe Körper auch aus der 1-Naphtol-2,4,8-trisulfosäure sich werde erhalten lassen. Dies ist nun in der That der Fall.

Löst man 1 Th. Natriumsalz der Naphtoltrisulfosäure in 5 Th. conc. Schwefelsäure und fügt allmählich unter Kühlung, sodass die Temperatur 20° nicht übersteigt, 1 Th. eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure, das 25 pCt. Salpetersäure enthält, unter Umrühren hinzu, so werden glatt 2 Sulfogruppen durch Nitrogruppen ersetzt. Man erwärmt zur Vollendung der Reaction noch auf 30 bis 40° und giesst auf Eis. Der entstandene gelbe Krystallbrei wird abgesaugt und die Substanz aus kochendem Wasser, worin sie ziemlich schwer löslich ist, einige Male umkrystallisirt. Es werden so schöne gelbe Nadelchen erhalten, die sich in jeder Hinsicht als identisch erwiesen mit dem nach dem oben erwähnten Verfahren dargestellten »Brillantgelb.«

Auch die Analyse ergab für beide Präparate übereinstimmende Werthe.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})(\text{SO}_3\text{Na})(\text{NO}_2)_2$ .

Procente: Na 6.85

Gef. » » 6.81 und 6.78.

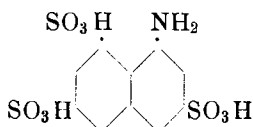
1) Vergl. Schultz-Julius: Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe; II. Aufl., S. 4.

Das Salz enthält kein Krystallwasser. In verdünnter Natronlauge löst es sich unter Bildung des Dinatriumsalzes; durch überschüssige Natronlauge wird letzteres als gelber pulveriger Niederschlag ausgeschieden.

Auf Grund dieser Feststellungen darf man die Constitution der oben beschriebenen Säuren als erwiesen ansehen. —

Es ist klar, dass der Beweis für das Vorhandensein des »Naphtsultamringes« in der 1.8-Naphtsultam-2.4-disulfosäure zwingender und anschaulicher wäre, wenn in der Reihe der oben beschriebenen Substanzen nicht ein wichtiges Glied fehlte: die 1-Naphtylamin-2,4,8-trisulfosäure selbst. Wir haben deshalb darnach getrachtet, diese Lücke durch Untersuchung einer analogen Reihe auszufüllen.

Als geeignet für diesen Zweck erwies sich die 1-Naphtylamin-3,6,8-trisulfosäure,



Allerdings liefert diese beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure nicht direct die zugehörige Naphtsultamdisulfosäure, sondern es tritt noch eine weitere Sulfogruppe unter Bildung einer Naphtsultamtrisulfosäure ein. Diese neu hinzugetretene Sulfogruppe ist aber so locker gebunden, dass sie sich mit Leichtigkeit wieder eliminiren lässt, und dass man so zu der gewünschten Naphtsultamdisulfosäure gelangen kann.

Durch die Entstehung dieser Naphtsultamtrisulfosäure ist bewiesen, dass die Armstrong-Wynne'sche Sulfurirungsregel nicht allein für die  $\beta$ -Naphtylaminderivate keine allgemeine Gültigkeit mehr hat<sup>1)</sup>, sondern dass auch die Abkömmlinge des  $\alpha$ -Naphtylamins nicht stets dieser Regel gehorchen.

Bevor wir zur Beschreibung dieser Versuche übergehen, seien uns noch einige Bemerkungen über das benutzte Ausgangsmaterial gestattet. Die 1-Naphtylamin-3,6,8-trisulfosäure wird bekanntlich durch Nitriren der Naphtalin-1,3,6-trisulfosäure<sup>2)</sup> und Reduction der Nitroverbindung dargestellt<sup>3)</sup>. Wir haben uns von der Einheitlichkeit und Reinheit der von uns verwandten Säure noch besonders überzeugt, indem wir in der üblichen Weise über die Diazo- und Hydrazinverbindung die Naphtalin-1,3,6-trisulfosäure herstellten, deren Sulfochlorid direct den Schmp. 194° zeigte (Armstrong und Wynne geben 191°

<sup>1)</sup> Vergl. unsere frühere Abhandlung, diese Berichte 27, 1193.

<sup>2)</sup> Vergl. D. R.-P. 38281; Rudolph, Chemiker-Zeitung 1892, 779; Armstrong and Wynne, Proc. of the chem. soc. 1890, 125.

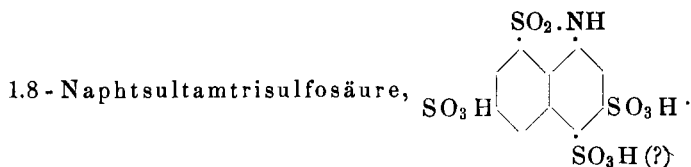
<sup>3)</sup> Rudolph, loc. cit.; D. R.-P. 56058.

an)<sup>1)</sup>. Wir verwandten für die Sulfrung das Dinatriumsalz der 1-Naphtylamin-3,6,8-trisulfosäure, das beim Ansäuern der neutralen Lösungen der Säure in weissen feinen Nadelchen auskrystallisirt, die in Wasser ziemlich löslich sind, schwer dagegen in Kochsalzlösung oder Salzsäure. Sehr leicht löslich ist dagegen das neutrale Natriumsalz, das man aber auch gut krystallisirt erhalten kann, wenn man seine heisse concentrirte Lösung mit Alkohol versetzt: es scheidet sich dann in weissen mikroskopischen Blättchen aus. Wir haben dieses Salz zum Vergleich mit dem unten zu beschreibenden naphsultamdisulfosauren Natrium analysirt. Es enthält 3 Molekeln Krystallwasser, von denen 2 bei 150—160° weggehen; die dritte ist sehr fest gebunden und kann nur bei 180—190° ausgetrieben werden, wobei eine geringfügige Färbung des Salzes durch Oxydation nicht vermieden werden kann.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_4(NH_2)(SO_3Na)_3 + 3 H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  10.73 in wasserfr. Subst. Na 15.36.

Gef. » » 10.43 u. 10.64. » 14.77 und 14.69.



Trägt man 1 Theil des sauren Natriumsalzes der 1-Naphtylamin-3,6,8-trisulfosäure in 5—6 Theile rauchende Schwefelsäure von 25 pCt. Anhydridgehalt ein und erwärmt auf 70—80°, so wird nach einigen Stunden die klare Sulfrungsmasse wieder trüb und geseht schliesslich zu einem weissen Krystallbrei. Man erhält so lange bei der angegebenen Temperatur, bis eine mit Eis verdünnte Probe keine salpetrige Säure mehr verschluckt. Dies ist nach 8—10 Stunden der Fall. Dann verarbeitet man die Masse in der üblichen Weise durch Eintragen in Eiswasser und Neutralisiren mit Kalkmilch, wobei man jedoch Kochen in saurer Lösung vermeidet, und verwandelt das Kalksalz durch Umsetzen mit Soda in das Natriumsalz. Dann engt man die Lösung ein, bis Salzsäure eine Krystallisation hervorruft. Beim Ansäuern fällt dann das saure Natriumsalz der Naphtsultamtrisulfosäure aus, und zwar je nach Schnelligkeit der Abscheidung als Krystallpulver oder in harten, an das Gefäss sich fest ansetzenden Krystallkrusten. Man reinigt das Salz durch Lösen in heissem Wasser und Krystallisirenlassen nach Zusatz von Alkohol: es scheidet sich in sternförmig gruppirten weissen oder gelblichen mikroskopischen Nadelchen aus. Die Analyse beweist das Vorliegen einer Napht-

<sup>1)</sup> Proc. chem. soc. 1890, 125.

sultamtrisulfosäure in Gestalt ihres Trinatriumsalzes; dasselbe enthält 4 Mol. Krystallwasser (bei 160° entweichend).

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_3(NH_2SO_2)(SO_3Na)_3 + 4 H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  12.36 in wasserfr. Subst. Na 13.50.

Gef. » » 12.77 u. 12.72 » 13.16 u. 13.09.

Das Salz ist in heissem Wasser ziemlich löslich und krystallisiert bei langem Stehen wieder aus; schnell auf Zusatz von Alkohol. Auch Kochsalz scheidet es aus. Die Lösungen des reinen Salzes sind farblos oder schwach röthlich gefärbt und besitzen keine Fluorescenz. In Alkalien dagegen löst es sich äusserst leicht mit intensiv gelber Farbe, die noch bei grosser Verdünnung deutlich hervortritt.

Zur Darstellung des gelben neutralen Natriumsalzes in fester Form löst man reines saures Salz in der berechneten Menge reiner Natronlauge und versetzt die heisse Lösung mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung; beim Stehen krystallisiert dann das Tetranatriumsalz in undeutlichen krümeligen Massen. Auch dieses Salz enthält 4 Molekeln Krystallwasser, deren letzte Reste bei 170—180° entweichen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_3(N.NaSO_2)(SO_3Na)_3 + 4 H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  11.90 in wasserfr. Subst. Na 17.26

Gef. » » 11.90 u. 11.94, » 16.92 u. 16.92.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und kann nicht durch Kochsalz ausgesalzen werden. Versetzt man eine Lösung desselben mit Chlorbaryum, so erhält man das entsprechende Baryumsalz als amorphem, schwer löslichen Niederschlag, der sich aber durch Kochen mit Wasser in ein gelbes Krystallpulver umwandelt. Verdünnte Lösungen scheiden das Salz beim Kochen direct krystallinisch aus. Es ist selbst in siedendem Wasser ausserordentlich schwer löslich; doch genügen die geringen sich lösenden Mengen, um das Wasser stark gelb zu färben.

Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, den Ort zu bestimmen, den die eine Sulfogruppe in der beschriebenen Säure einnimmt. Die nachfolgenden Versuche machen es jedoch wahrscheinlich, dass diese Sulfogruppe in die 4-Stellung getreten ist, da hiermit den bekannten Analogien entsprechend ihre leichte Abspaltbarkeit am besten übereinstimmt.

Die Eliminierung der einen Sulfogruppe erfolgt bereits glatt, wenn man die Naphtsultamtrisulfosäure mit Aetzkali verschmilzt: es gelingt hierbei nicht, eine Amidonaphtoltrisulfosäure zu erhalten, sondern man erhält fast in berechneter Menge 1.8-Amidonaphtol-3.6-disulfosäure. Damit die Reaction glatt verlaufe, verfährt man am besten wie folgt. Zu einer auf etwa 100° erhitzten Lösung von 120 g Kali in 30 bis 40 ccm Wasser fügt man 40 g naphtsultamtrisulfosaures Natrium und steigert die Temperatur langsam unter Rühren auf 130°. Hierbei

wird die dünne Schmelze plötzlich dick. Löst man jetzt in Wasser und säuert mit Salzsäure an, so krystallisirt das schwer lösliche saure Kaliumsalz der 1.8-Amidonaphtol-3.6-disulfosäure aus. Das so erhaltene Product erweist sich in allen Stücken als identisch mit der weiter unten zu beschreibenden Säure aus Naphtsultamdisulfosäure oder  $\alpha$ -Naphtylamintrisulfosäure. Sehr bemerkenswerth ist die niedere Temperatur, bei der sowohl Verschmelzung wie Abspaltung der Sulfogruppe erfolgt. Es mag übrigens erwähnt sein, dass reichlicher Wasserzusatz bei dieser Schmelze nothwendig ist; unterlässt man denselben, so erhält man leicht unter Ammoniakentwicklung unerquickliche Nebenproducte, die wir nicht näher untersucht haben.

Wie durch Erhitzen mit Alkalien, so wird auch durch Kochen mit Säuren die eine Sulfogruppe aus der Naphtsultamtrisulfosäure leicht abgespalten, wie der folgende Versuch zeigt.



Zur Darstellung dieser Säure kocht man eine Lösung von 1 Th. saurem Natriumsalz der obigen Naphtsultamtrisulfosäure mit 8 Th. 10procentiger Salzsäure<sup>1)</sup> 1½—2 Stunden lang am Rückflusskühler. In einer Probe kann man sich durch Zusatz von Chlorbaryum leicht von der reichlich erfolgten Schwefelsäureabspaltung überzeugen. Man gießt die Lösung in eine Schale und dunstet auf dem Wasserbade ein, bis der Inhalt zu einem Krystallbrei erstarrt.

Dieser stellt im Wesentlichen das saure Natriumsalz der Naphtsultamdisulfosäure dar, enthält aber noch geringe Mengen unveränderter Trisulfosäure, deren Abtrennung indessen keine Schwierigkeiten bietet. Es empfiehlt sich nicht, stärkere Säure zu nehmen oder längere Zeit zu kochen, als angegeben ist, da sonst das Product mit schwer abzutrennender  $\alpha$ -Naphtylamintrisulfosäure verunreinigt wird. Zur Reinigung löst man das abgesaugte Salz unter Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaction in wenig Wasser und setzt die berechnete Menge Chlorbaryumlösung hinzu. Man kocht einige Zeit und filtrirt von dem ausgeschiedenen naphtsultamtrisulfosauren Baryum ab. Das Filtrat wird heiss mit Salzsäure angesäuert: beim Erkalten krystallisirt dann das saure Baryumsalz der Naphtsultamdisulfosäure aus. Durch Absaugen und Kochen mit der berechneten Menge Sodalösung kann daraus leicht das neutrale Natriumsalz dargestellt werden, das auf Zusatz von Alkohol zu seiner heissen concentrirten Lösung in tiefgelben, rhombischen, mikroskopischen

<sup>1)</sup> Auch 20 procentige Schwefelsäure ist zu dem Zweck geeignet.

Platten auskrystallisirt. Das Salz enthält 4 Molekeln Krystallwasser, die vollständig erst bei 180—190° entweichen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_4(NNaSO_2)(SO_3Na)_2 + 4H_2O$ .

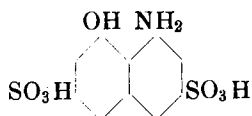
Procente:  $H_2O$ : 14.31 in wasserfr. Subst. Na 16.01

Gef. » » 14.02, 14.10 » 15.82, 16.13.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht mit intensiv gelber Farbe löslich. Säuert man eine warme concentrirte Lösung mit Salzsäure an, so entfärbt sie sich und es krystallisirt beim Erkalten das Dinatriumsalz in Flocken, die aus mikroskopischen Nadelchen, zu Kugeln vereinigt, bestehen. Saure Lösungen des Salzes verschlucken keine salpetrige Säure. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Schwerer löslich ist das oben bereits erwähnte saure Baryumsalz, das gleichfalls in feinen, zu Kügelchen vereinigten Nadelchen krystallisirt.

Während es uns, wie erwähnt, nicht gelungen war, die 1.8-Naphtsultam-2.4-disulfosäure in die entsprechende Naphtylamintrisulfosäure überzuführen, war dies bei der vorliegenden Säure ohne Schwierigkeit zu erreichen. Damit ist zugleich ein weiterer Beweis dafür erbracht, dass bei der Sulfirung keinerlei Umlagerung stattgefunden hat, und dass die Substanz wirklich die ihr zugeschriebene Constitution besitzt. Die Aufspaltung des Naphtsultamrings gelingt durch Erhitzen der Säure mit Mineralsäuren im Rohr oder noch einfacher durch längeres Kochen mit 20 procentiger Salzsäure (oder 50 procentiger Schwefelsäure) am Rückflusskühler. Die so erhaltene  $\alpha$ -Naphtylamintrisulfosäure konnte in jeder Beziehung mit dem ursprünglichen Ausgangsmaterial identificirt werden.

1.8-Amidonaphtol-3.6-disulfosäure



Ganz analog wie die 1.8-Naphtsultam-2.4-disulfosäure verhält sich auch die 1.8-Naphtsultam-3.6-disulfosäure in der Natronschmelze: sie liefert dabei der Erwartung entsprechend dieselbe Amidonaphtol-disulfosäure wie die 1-Naphtylamin-3.6.8-trisulfosäure selbst. Die Verschmelzung erfolgt glatt innerhalb weniger Minuten mit 2—3 Th. Aetznatron und wenig Wasser im offenen Tiegel bei 180°. Beim Ansäuern der in Wasser gelösten Schmelze mit Salzsäure fällt das saure Natriumsalz der Säure in feinen, weissen, schwer löslichen Nadelchen aus.

Diese Amidonaphtoldisulfosäure ist schon seit längerer Zeit, zuerst in hiesigen Laboratorium, dargestellt worden und hat für die Farbentechnik grosse Bedeutung erlangt<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> vgl. D. R.-P. 69722 vom 3. August 1890 (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) und<sup>1)</sup> D. R.-P. 67062 vom 16. Dezember 1890 (Leopold Cassella & Co.).

Die Identität unserer so dargestellten Säure mit der aus der 1-Naphtylamin-3.6.8-trisulfosäure durch Verschmelzen mit Natron erhältlichen Säure konnte in allen Stücken leicht festgestellt werden. Dass sie auch direct aus der oben beschriebenen Naphtsultamtrisulfosäure erhalten werden kann, ist bei dieser schon erwähnt worden.

Zur Charakterisierung der Säure haben wir ihr saures Natriumsalz sowie ihr saures Baryumsalz analysirt. Ersteres krystallisirt mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Wasser, das sich aber nicht ohne Zersetzung austreiben lässt.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_4(OH)(NH_2)(SO_3H)(SO_3Na) + 1\frac{1}{2}H_2O$ .

Procente: Na 6.23.

Gef. » » 6.36, 6.06.

Es krystallisirt in feinen, weissen, asbestartig verfilzten Nadelchen, die in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich sind. Die Fluorescenz der verdünnten Lösungen ist blauroth, auf Zusatz von Alkali rothviolet. Alkalische Lösungen färben sich an der Luft bald dunkel. Saure Lösungen verschlucken salpetrige Säure unter Bildung einer gelben, durch Kochsalz in Nadelchen aussalzbaren Diazoverbindung, die mit Alkalien charakteristische Farbenreactionen giebt. Tropft man ihre Lösung in verdünnte Natronlauge, so entsteht eine tiefgrüne Flüssigkeit; mit Sodalösung dagegen giebt sie eine violette Farbe.

Das saure Baryumsalz, das sich auf Zusatz von Chlorbaryumlösung zur heissen Lösung des sauren Natriumsalzes abscheidet, bildet weisse, wollig verfilzte, schwer lösliche Nadeln, die  $4\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser (bei  $150^\circ$  entweichend) enthalten.

Analyse: Ber. für  $[C_{10}H_4(OH)(NH_2)(SO_3H)(SO_3)]_2Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  9.48; in wasserfreier Substanz Ba 17.72.

Gef. » » 9.45, 9.48; » 17.47, 17.46.

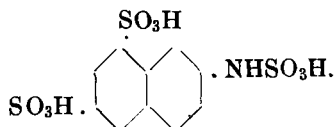
## 2. Ueber die Sulfirung der 2-Naphtylamin-6.8-disulfosäure.

Im Anschluss an die mitgetheilten Versuche über Naphtsultamsulfosäuren sei noch kurz des bemerkenswerthen Verhaltens gedacht, das bei der Sulfirung der 2-Naphtylamin-6.8-disulfosäure (Amidog-säure) stattfindet und das in mancher Hinsicht an die Naphtsultamsulfosäuren erinnert. Wie M. Ulrich im hiesigen Laboratorium beobachtet hatte, erhält man unter gewissen Bedingungen ein Sulfirungsproduct, welches sich in Alkalien ebenfalls mit gelber Farbe löst. Auch hier ist der Fall eingetreten, dass die Amidogruppe gebunden worden ist, so dass sie mit salpetriger Säure nicht mehr reagirt. Die nähere Untersuchung zeigte indessen alsbald, dass hier nicht, wie bei den Naphtsultamsäuren, eine innere Anhydridbildung stattgefunden hatte, sondern dass eine Sulfongruppe in die Amidogruppe

eingetreten war unter Bildung eines Derivates der  $\beta$ -Naphthylsul-



2-Naphtylsulfaminsäure-6.8-disulfosäure,



Wir verwandten zu unseren Versuchen das saure Kaliumsalz der 2-Naphtylamin-6.8-disulfosäure. 500 g desselben werden in 2 kg rauchende Schwefelsäure von 40 pCt. Anhydridgehalt eingetragen und dann langsam auf 80—90° erwärmt. Bei dieser Temperatur erhält man 10—15 Stunden, bis eine mit viel zerstoßenem Eis vermischte Probe sich nicht mehr diazotiren lässt. Hierauf giesst man auf viel zerkleinertes Eis, wobei jede Erhitzung zu vermeiden ist, und neutralisirt — gleichfalls eiskalt — mit Kalkmilch. Die entstandene tiefgelbe Lösung wird vom Gyps abgesaugt und dann auf etwa 5 L eingedampft. Geringe Mengen in Form von Sulfaten vorhandener Schwefelsäure fällt man jetzt durch Zusatz von etwas Chlorbaryum aus, filtrirt und giebt zum heissen Filtrat eine Lösung von 550 g Chlorbaryum. Beim Stehen krystallisiren dann reichlich orangegelbe, aus Nadelchen bestehende Krusten eines Baryumsalzes aus. Das Salz kann durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, dem etwas Ammoniak zugesetzt ist, leicht gereinigt werden. Es stellt schwer lösliche, orangegelbe Nadelchen dar, die 10 Mol. Krystallwasser enthalten. Von diesen entweichen 8 bei 100—105°, die letzten beiden erst bei 150°.

Analyse: Ber. für  $[C_{10}H_5(SO_3)_2(NHSO_3)]_2 Ba_3 + 10 H_2O$ .

Procente: H<sub>2</sub>O 13.32; für wasserfreie Substanz Ba 35.09.

Gef. » » 13.23, 13.31; » 35.38, 35.38

Beim Erhitzen auf dem Platinblech verglimmt das Salz plötzlich.

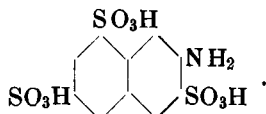
Aus diesem Salz lässt sich durch genaues Umsetzen mit Pottaschelösung das Kaliumsalz darstellen, das aus verdünntem Alkohol in prächtigen, orangerothen, glänzenden Nadeln erhalten werden kann. Es enthält 1 Mol. Wasser, doch lässt sich das Krystallwasser nicht ohne Zersetzung des Salzes austreiben. Erhitzt man nämlich das Salz auf höhere Temperatur (150°), so wird es mit einem Male weiss und löst man es nun in Wasser, so reagirt die Lösung stark sauer und enthält Schwefelsäure und 2-Naphtylamin-6.8-disulfosäure.

Ueberhaupt ist diese  $\beta$ -Naphtylsulfamindisulfosäure ein äusserst zersetzlicher Körper und zeigt ganz das Verhalten der Thionaphtam-



saure Piria's<sup>1)</sup> und der von Traube<sup>2)</sup> beschriebenen Sulfaminsäuren. Die Zersezlichkeit ist besonders gross in saurer Lösung. Es genügt, die schwach angesäuerte Lösung des Kaliumsalzes gelinde zu erwärmen oder auch nur bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen zu lassen, um die Sulfogruppe aus der Amidogruppe wieder herauszunehmen. Ja sogar die neutrale Lösung des Kaliumsalzes entfärbt sich völlig, wenn man sie einige Zeit im Wasserbade erhitzt: sie enthält nunmehr Schwefelsäure und 2-Naphtylamin-6.8-disulfosäure, die als saures Kaliumsalz leicht abzuscheiden und zu charakterisiren ist. Schwach alkalische Lösungen können dagegen ohne Veränderung gekocht werden. In der Kälte hält sich die Säure übrigens auch bei Gegenwart von Mineralsäuren kurze Zeit, denn eine kalt angesäuerte Lösung schluckt anfangs keine salpetrige Säure.

2-Naphtylamin-3.6.8-trisulfosäure,



Bemerkenswerth ist das Verhalten der  $\beta$ -Naphtylsulfaminsäuredisulfosäure gegen rauchende Schwefelsäure bei höherer Temperatur. Steigert man nämlich, nachdem in der Sulfirungsmasse die Sulfaminsäure fertig gebildet ist, die Temperatur auf 120—130°, so tritt trotz der Gegenwart des stark überschüssigen Schwefelsäureanhydrids eine Wanderung der Sulfogruppe aus der Amidogruppe in den Kern ein. Es erfolgt also ein ganz ähnlicher Vorgang, wie wir ihn bereits in unserer ersten Abhandlung<sup>3)</sup> beschrieben haben. Nach wenigen Stunden ist die Umlagerung beendet, was man sowohl an der wieder eingetretenen Diazotirbarkeit, wie auch daran erkennt, dass eine kalt mit Alkali übersättigte Probe jetzt keine gelbe Farbe mehr zeigt.

Beim Aufarbeiten der Sulfirungsmasse in der üblichen Weise, Neutralisiren mit Kalk und nachherigem Umsetzen mit Pottaschelösung erhält man eine Kaliumsalzlösung, die nach dem Einengen und Ansäuern mit Salzsäure das saure Kaliumsalz einer  $\beta$ -Naphtylamintrisulfosäure auskrystallisiren lässt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird dieses Salz leicht rein erhalten. Es krystallisirt mit 1½ Mol. Krystallwasser (bei 160° entweichend).

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_4(NH_2)(SO_3H)(SO_3K)_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$ .

Proc.:  $H_2O$  5.55; in wasserfr. Subst. K 16.99; N 3.05.

Gef. » » 5.90, 5.86; » 16.30, 16.49; » 3.06, 3.14.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 78, 54.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 360.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1205.

Das Salz krystallisirt in schönen glänzenden, weissen Nadeln. Es ist mässig löslich: 100 Theile Wasser bei 20° lösen 2.5 Theile desselben; bei Siedehitze etwa drei Mal so viel. Verdünnte Lösungen zeigen eine intensive himmelblaue Fluorescenz. Die Diazoverbindung bildet hellgelbe, aussalzbare Nadelchen und giebt mit R-Salz einen leicht löslichen rothen Farbstoff.

Die Säure ist identisch mit der  $\beta$ -Naphthylamintrisulfosäure des erloschenen D. R.-P. 27378, entspricht also der durch Sulfiren von  $\beta$ -Naphthol erhaltlichen 2-Naphthol-3.6.8-trisulfosäure<sup>1)</sup>.

Wir haben aber zur Sicherheit noch ein Mal ihre Constitution bestimmt, indem wir in der üblichen Weise über die Hydrazintrisulfosäure die zu Grunde liegende Naphthalintrisulfosäure darstellten. Diese wurde durch ihr Trisulfochlorid charakterisirt, das durch den Schmelzpunkt 194° und alle sonstigen Eigenschaften leicht als Naphthalin-1.3.6-trisulfochlorid<sup>2)</sup> erkannt wurde.

Eine isomere Säure konnte aus dem Sulfirungsgemisch nicht gewonnen werden; die Umlagerung der Sulfaminsäure verläuft also ganz glatt und einheitlich, und zwar orientirt in diesem Falle die Amidogruppe in die 3-Stellung, wofür bis jetzt noch kein Beispiel bekannt war<sup>3)</sup>.

Elberfeld, im Juli 1894.

#### 407. P. Rehländer: Ueber einige Oxazoline und Thiazoline der Anissäurereihe.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 23. Juli.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Gabriel habe ich aus substituirten Anisamiden einige neue Oxazoline und aus dem Thioanisamid zwei Thiazoline bereitet. Die Darstellung und das Verhalten dieser Körper, welche sich wenig von den bisher bekannten derartigen Basen<sup>4)</sup> unterscheiden, sind im Folgenden kurz beschrieben.

##### I. Bromalkylirte Anisamide.

1 Molekül Bromalkylamin und 1 Molekül Anisylchlorid werden in einem Kölbchen mit 2 Molekülen 12 procentiger Natronlauge über-

<sup>1)</sup> D. R. P. 22038 (Farbwerke Höchst), Leinstein, diese Berichte 16, 462 und Limpach, diese Berichte 16, 726.

<sup>2)</sup> Armstrong, Wynne, Proc. of the Chem. soc. 1890, 125.

<sup>3)</sup> Julius, Chemikerzeitung 1894, 180.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 24, 1117, 1122, 3213, 3219; 25, 2385, 3048; 26, 1077, 1321.