

Analyse: Ber. für $C_{32}H_{26}N_3ClO \cdot H_2O$.
 Procente: H_2O 3.45.
 Gef. » » 3.22.

Für die wasserfreie Substanz wurden folgende Analysenergebnisse gefunden:

Analyse: Ber. für $C_{32}H_{26}N_3ClO$.
 Procente: C 76.27, H 5.16, N 8.34, Cl 7.05.
 Gef. » » 76.55, » 5.67, » 8.47, 8.51, » 7.16.

Das Platindoppelsalz wird aus einer alkoholischen Lösung des Farbstoffes durch Platinchlorid niedergeschlagen; die erhaltenen rothen Kryställchen sind in Wasser unlöslich und zeigen den berechneten Platingehalt:

Analyse: Ber. für $(C_{32}H_{26}N_3ClO)_2 \cdot PtCl_4$.
 Procente: Pt 14.46.
 Gef. » » 14.55.

Die vorstehend mitgetheilten analytischen Ergebnisse sowie die Aehnlichkeit des Safraninfarbstoffes mit den früher (diese Berichte 25, 2004) beschriebenen zeigen, dass bei der Behandlung der neuen Stilbazoniumbase mit Ammoniak nur die eine und zwar wahrscheinlich die am Naphtalinrest gebundene Aethoxylgruppe durch die Amidogruppe ersetzt wird. Unsere Hoffnung, auf diesem Wege glatt zu der zweifach amidirten Safraninbase zu gelangen, hat sich somit zunächst nicht realisirt. Indessen weist das constante Auftreten von geringen Mengen eines schön blaurothen Farbstoffes in den Mutterlaugen des Safranins darauf hin, dass sich vielleicht Versuchsbedingungen werden finden lassen, bei welchen beide Aethoxylgruppen der Stilbazoniumbase sich durch Amid ersetzen lassen. Wir sind mit der experimentellen Prüfung dieser Frage beschäftigt und behalten uns weitere Mittheilungen über die erzielten Ergebnisse vor.

Charlottenburg, im Juli 1894.

Technologisches Laboratorium der Techn. Hochschule.

446. Rudolf Lesser: Zur Kenntniss der Monosulfosäuren des Phenyl- β -Naphtylamins und der aus ihnen entstehenden Azofarbstoffe.

(Eingegangen am 9. August.)

Während die Sulfosäuren der Naphtylamine bei ihrer hervorragenden technischen Wichtigkeit ziemlich genau untersucht sind, kann man dies von jenen der Phenylnaphtylamine nicht behaupten, obwohl sie auch theilweise in die Technik schon Eingang gefunden haben. Ich habe es daher auf Veranlassung von Hrn. Prof. Witt

unternommen, zunächst die Sulfosäuren des Phenyl- β -Naphthylamins einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Abgesehen von einer von Strechff¹⁾ erwähnten Trisulfosäure ist zuerst in dem D. R.-P 45940 von Zimmer eine Monosulfosäure beschrieben worden, die aber nach dem D. R.-P. 53649 der Clayton Aniline Co. ein Gemenge zweier isomerer Monosulfosäuren ist. Während die vorliegende Untersuchung schon im Gange war, wurde ferner eine grosse Anzahl von substituirten Sulfosäuren in einem später zu erwähnenden Patent von Bayer & Co. beschrieben, doch habe ich mich auf die beiden Sulfosäuren des Patentes 53649 beschränkt. Bei der Darstellung derselben wurde ganz nach den Angaben des Patentes verfahren, die durchgehends bestätigt werden konnten.

Darstellung der Sulfosäuren des Phenyl- β -Naphthylamins.

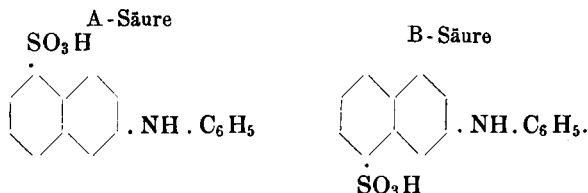
10 Theile Phenyl- β -Naphthylamin wurden langsam in 40 Theile Schwefelsäuremonohydrat eingetragen, wobei sich die Schwefelsäure bis auf 40—50° erwärmen kann, so dass man unter Umständen noch etwas kühlen muss.

Die Lösung des Phenyl- β -Naphthylamins lässt man noch etwa zwei Tage bei mittlerer Temperatur stehen und giesst sie dann in 160 Theile kaltes Wasser. Beim Aufkochen zerfällt das zuerst als halb feste Masse ausgeschiedene Gemenge der Sulfosäuren in ein lockeres, leicht zerreibliches Pulver, das nach dem Erkalten und Abfiltriren mit 300 Theilen Wasser und Ammoniak in geringem Ueberschusse gekocht wird. Die Flüssigkeit wird heiss filtrirt und scheidet nach dem Erkalten das Ammoniumsalz einer Monosulfosäure (A-Säure des Patentes 53649) fast vollständig ab. Dasselbe wird durch Lösen in Wasser und Fällen mit Natronlauge in das Natriumsalz umgewandelt und nöthigenfalls durch Umkrystallisiren gereinigt. Das Filtrat des obengenannten Ammoniumsalzes wird auf etwa 40 Theile eingedampft, wobei sich noch Spuren desselben Salzes abscheiden. Aus der nun verbleibenden Lösung wird gleichfalls durch Natronlauge das Natriumsalz der isomeren Sulfosäure, der B-Säure des Patentes gefällt und in Form von grünen Blättchen gewonnen, während das Natriumsalz der A-Säure schneeweisse Nadeln bildet. Letzteres ist wasserfrei, während das erstere 2 Moleküle Krystallwasser enthält, die bei etwa 100° entweichen. Die Ausbeute ist fast quantitativ, man erhält je nach der Temperatur beim Sulfoniren verschiedene Mengen von A- und B-Säure, doch immer etwas mehr von der letzteren.

Zur Bestimmung der Constitution sollten zunächst die beiden Säuren mit Salzsäure im geschlossenen Rohr erhitzt werden, indessen erschien bei Beginn dieser Versuche das Deutsche Reichs-Patent 70349 von Bayer & Co., indem auf andere Weise die Constitution dieser

¹⁾ Ann. d. Chem. 209, 100.

Säuren aufgeklärt wurde. Nach diesem Patent erhält man nämlich substituirte Naphtylaminsulfosäuren beim Erhitzen von α - oder β -Naphtylaminsulfosäuren mit primären aromatischen Aminen bei Gegenwart von Säure, und es zeigte sich hierbei die Identität der β -Phenyl-naphtylamin- α_3 -sulfosäure mit der Säure A und der β -Phenyl-naphtylamin- α_4 -sulfosäure mit der Säure B des Patentes 53649.



Da nach der Art ihrer Darstellung kein Zweifel an der Richtigkeit ihrer Constitution entstehen konnte, so wurde nunmehr die Untersuchung auf die Constitution der aus diesen beiden Säuren entstehenden Azofarbstoffe ausgedehnt.

Während die Einwirkung von Diazobenzolchloridlösung bei beiden Säuren zu Farbstoffen von wenig erquicklichen Eigenschaften führt, erhält man mit Diazobenzolsulfosäure glatt schön krystallisirte, wohl charakterisirte Farbstoffe, deren näheres Studium zu einigen unerwarteten Resultaten führte.

Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf die A-Säure.

Das Natriumsalz der A-Säure wurde, da es in der Kälte nicht leicht löslich ist, in Wasser suspendirt und dann langsam unter guter Kühlung und fortwährendem Umschütteln mit der berechneten Menge Diazobenzolsulfosäure (auf 32.1 g Natriumsalz 18.4 g Säure) versetzt. Die Reaction geht äusserst leicht vor sich und es erscheint augenblicklich ein rother Niederschlag, der sich aber wieder löst. Nachdem alle Diazobenzolsulfosäure eingetragen ist, lässt man die Flüssigkeit noch einige Zeit in der Kälte stehen, versetzt dann vorsichtig mit essigsauerm Natrium oder Natronlauge in geringem Ueberschuss und kocht auf. Um den Farbstoff zu gewinnen, fügt man soviel einer gesättigten Kochsalzlösung hinzu, bis in der heissen Flüssigkeit eben ein Niederschlag entsteht und lässt dieselbe dann langsam erkalten. Man erhält so den Farbstoff meistens in Gestalt eines flockigen rothen Niederschlages, doch gelang es einige Male auch ihn in wohl ausgebildeten carminrothen Nadeln zu erhalten. Zur weiteren Reinigung kann man ihn aus wenig Wasser unter Zusatz von Kochsalzlösung umkrystallisiren. Um die freie Säure zu gewinnen, muss man das heiss in Wasser gelöste Natriumsalz nach dem Erkalten vorsichtig mit Salzsäure ansäuern, worauf sie sich nach einiger Zeit in schwarzen Krystallen abscheidet. Kocht man dagegen den Farbstoff mit Salzsäure, so erhält man hellbraun gefärbte, glänzende Nadeln, die durch-

aus verschieden von ersteren sind. Sie sind ziemlich leicht löslich in Wasser, wie in Alkohol, und geben mit Schwefelsäure eine rothe Färbung. Um sie zu reinigen, wurden die Krystalle in verdünnter Kalilauge heiss gelöst und die Lösung dann mit Chlorcalcium und Alkohol bis zum Entstehen eines Niederschlages versetzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Kalisalz in glänzenden, braunen Blättchen ab, die filtrirt und mit verdünntem Alkohol ausgewaschen wurden, da sie in Wasser sehr leicht löslich sind. Durch Fällen der wässrigen Lösung mit Salzsäure erhält man die Säure wieder zurück.

Die Analyse ergab folgende, auf eine Phenonaphtazinsulfosäure stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_2SO_3$.

Procenta: N 9.03.

Gef. » » 9.17.

Ber. für $C_{16}H_9N_2SO_3K$.

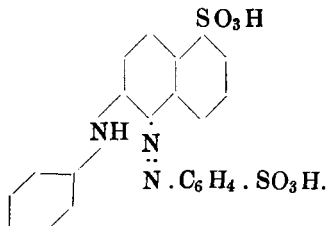
Procenta: K 11.2.

Gef. » » 10.91.

Dass eine Phenonaphtazinsulfosäure vorliegt, wurde auch durch Bildung eines Eurhodols beim Schmelzen derselben mit Kali bestätigt.

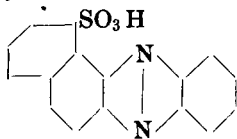
Schmilzt man nämlich das Kalisalz mit festem Kali, dem man ein wenig Kalilauge zugefügt hat, zusammen, so löst sich allmählich das Salz in der Schmelze auf, gleichzeitig färbt sich dasselbe aber roth, und es beginnt die Abscheidung von grünlich schillernden Krystallen, die das Kalisalz des zugehörigen Eurhodols darstellen. Dieselben sind in Wasser äusserst leicht mit prachtvoll rother Farbe löslich. Durch Zusatz von Essigsäure zu der Lösung erhält man das freie Eurhodol in Gestalt eines flockigen braunen Niederschlages.

Die Entstehung einer Phenonaphtazinsulfosäure beim Kochen des Farbstoffs mit Salzsäure zeigt, dass die Diazobenzolsulfosäure in die Orthostellung zu der vorhandenen Imidgruppe getreten ist. Da erfahrungsmässig die noch freie β -Stellung in derartigen Verbindungen niemals aufgesucht wird, so kann mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass die eintretende Azogruppe, genau wie es bei den Sulfosäuren des β -Naphtylamins und β -Naphtols auch geschieht, die α -Stellung neben der Imidgruppe angenommen hat, sodass dem Farbstoff die nachfolgende Constitution zukäme.



Der Uebergang eines derartig gebauten Farbstoffs in eine Azinsulfosäure hat unter diesen Umständen nichts Auffallendes und steht

in vollkommener Analogie mit dem, was früher am Wollschwarz und anderen Derivaten secundärer Naphtylaminbasen beobachtet worden ist ¹⁾. Immerhin liegt hier zum ersten Male die synthetische Bildung einer Azinsulfosäure vor, welche dann die folgende Structur besäße:



Reduction des Farbstoffes.

Der Farbstoff lässt sich sehr leicht schon in der Kälte reduciren. Man löst ihn in möglichst wenig Wasser und setzt dann die berechnete Menge einer Auflösung von 40 g Zinnchlorür in 100 ccm rauchender Salzsäure auf einmal binzu ²⁾. Die Reduction tritt in der Wärme augenblicklich, in der Kälte nach einigem Stehen ein, und es scheidet sich ein dicker gallertartiger, violetter Niederschlag aus. Derselbe stellt nach dem Absaugen und Auswaschen eine grau gefärbte, zähe Masse dar, die in Wasser fast unlöslich, ziemlich leicht löslich dagegen in essigsaurem Natrium und noch mehr in neutralem Natriumsulfit ist. Zur Reinigung wurde sie in Letzterem gelöst und das entstandene Natriumsalz durch einen Ueberschuss von Natriumsulfit oder essigsaurem Natrium wieder ausgefällt. Man erhält so meistens das Salz in schwach gefärbten Flocken, die nach dem Absaugen und Trocknen ein leicht zerreibliches Pulver darstellen, doch schied es sich einige Male auch in glänzenden Krystallfittern ab, die, wie die Analyse zeigte, mit jenen identisch waren. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}N_2 \cdot SO_3Na + H_2O$.

Procente: Na 6.84. H_2O 5.08.

Gef. » » 6.68, 6.7, 7.32, » 4.83, 5.17.

Das Natriumsalz der Phenylnaphtylendiaminsulfosäure ist leicht löslich in Wasser, und die Lösung zeigt die für Sulfosäuren des Ortho-naphtylendiamins charakteristische Eigenschaft, mit einem Tropfen Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung zu geben.

Die freie Diaminsulfosäure erhält man, indem man die Natriumsulfitlösung des Salzes mit Salzsäure in der Wärme fällt, als schwach gefärbten, flockigen Niederschlag, der getrocknet ein graues Pulver darstellt.

Die Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2 \cdot SO_3$.

Procente: N 8.92.

Gef. » » 9.25.

¹⁾ O. N. Witt, Zur Kenntniss der isomeren Tolunaphtazine und des Wollschwarz, diese Berichte 20, 577.

²⁾ O. N. Witt, diese Berichte 21, 3468.

Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf die B-Säure.

Das Natriumsalz der B-Säure wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und dann die berechnete Menge Diazobenzolsulfosäure (auf 35.7 g Natriumsalz 18.4 g Säure) unter guter Kühlung und stetem Umrühren eingetragen, wobei sich ein dicker, violett gefärbter Krystallbrei ausscheidet, der das saure Salz der β -Phenylnaphtylamindiazobenzoldisulfosäure darstellt. Um dies in das neutrale Salz überzuführen, wurde die Masse mit essigsauerm Natrium in geringem Ueberschusse versetzt, wodurch sehr bald Lösung eintrat, während gleichzeitig die Flüssigkeit sich dunkelroth färbte. Dieselbe wurde dann aufgekocht, der Farbstoff durch Kochsalz ausgefällt, abgesaugt und noch einige Male aus heissem Wasser unter Zusatz von Kochsalz auskrystallisirt. Man erhält ihn schliesslich in orangefarbenen in einander verfilzten, feinen Nadelchen. Er ist sehr leicht in Wasser löslich. Salzsäure fällt einen dicken, blauvioletten Niederschlag aus, der die freie Säure des Farbstoffes darstellt. Dieselbe ist schwer in Wasser löslich und krystallisirt nur schwierig.

Die Reduction des Farbstoffes wurde wie im vorhergehenden Falle in der Weise ausgeführt, dass der Farbstoff in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst und dann sofort mit der berechneten Menge Zinnchlorür in Salzsäure versetzt wurde. Auch hier tritt die Reaction augenblicklich ein und es scheidet sich ein hellviolett gefärbter Niederschlag aus, der abfiltrirt und gut ausgewaschen wurde. Um die Säure zu reinigen, wurde sie in Natriumsulfit gelöst, doch scheidet sie sich, zum Unterschied von der entsprechenden Säure aus dem A-Farbstoff, beim Erkalten fast vollständig in feinen, schwach gefärbten Nadeln unverändert wieder aus. Durch Zusatz von Salzsäure zum Filtrat kann man den letzten Rest gewinnen. Die Säure ist fast unlöslich in Wasser wie in Alkohol.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2SO_3$.

Procente: N	8.92,	S	10.19.
Gef.	»	»	8.53, 9.24, » 10.11.

Es liegt also eine Diaminsulfosäure vor.

Da zunächst die Annahme gemacht werden musste, dass die Diazobenzolsulfosäure in den Naphtalinkern und zwar, da die Parason besetzt war, in die Orthostellung zur vorhandenen Imidgruppe getreten war, so wurde versucht, die Säure mit Orthodiketonen zu condensiren, doch zeigte sich, dass weder Benzil, noch Dioxyweinsäure einwirkten. Auch Eisenchlorid gab die für Orthodiamine charakteristische grüne Färbung nicht.

Dieses Verhalten des Reductionsproductes musste um so mehr auffallen, als gemäss der bekannten Constitution der B-Säure es nicht zuserwarten war, dass die Azogruppe an einer anderen als der noch

freien α -Stellung in den Naphtalinrest eintreten könnte. Das weitere Studium der bei der Reduction erhaltenen Säure liess keinen Zweifel darüber, dass hier die Sulfosäure eines substituirten Paradiamins vorläge. Es wurde dies besonders scharf erwiesen durch die Fähigkeit der Säure, sich mit α -Naphtol unter Mitwirkung von Ferricyankalium als Oxydationsmittel zu einem Indophenol zu condensiren. Die Indophenolbildung tritt selbst bei der grössten Verdünnung mit aller Sicherheit ein, sofern man nur dafür sorgt, dass das Gemisch genau neutral ist.

Die Bildung der Sulfosäure eines Paranaptylendiamins ist ausgeschlossen durch die β -Stellung der Phenylimidogruppe am Naphtalinkern. Auch ist bekanntlich die Indophenolbildung auf die Paradiamine der Benzolreihe beschränkt. Die Erkenntniss des von mir erhaltenen Reductionsproductes als Sulfosäure eines Paradiamins lässt somit nur den einen Schluss zu, dass bei der Bildung die Azogruppe ausnahmsweise nicht in den Naphtalinrest eingetreten ist, wie sie es sonst mit Vorliebe thut, sondern, veranlasst durch die Stellung der vorhandenen Sulfogruppe, in den Benzolkern.

Die vorstehende Schlussfolgerung erfährt ihre volle Bestätigung durch das nähere Studium der Eigenschaften des zur Reduction benutzten Farbstoffs. Derselbe erweist sich in seinem ganzen Verhalten als ein vollkommenes Analogon der Phenylamidoazobenzolsulfosäure, deren Ammoniumsalz bekanntlich unter dem Namen Tropäolin 00 einen der ältesten technischen Azofarbstoffe bildet.

Schon die für einen vom β -Naphtylamin abgeleiteten Azofarbstoff sehr auffallende Säureempfindlichkeit des aus der B-Säure dargestellten Azofarbstoffes weist auf einen derartigen abnormen Bau hin, aber auch die sonstigen Eigenschaften des Products sind, wie die nachstehende Zusammenstellung zeigt, denen des Tropäolins und seiner Verwandten weit ähnlicher als denen, die man von einem Naphtalinazofarbstoff erwarten dürfte.

	B-Farbstoff	Tropäolin 00
Lösung in Wasser	dunkelroth	roth
Bei Zusatz von Essigsäure	braunroth	braunroth
» » Oxalsäure	violet	rothviolet
» » Salzsäure	blauvioletter Niederschlag	violetter Niederschlag
Auf Wolle ausgefärbt	orange	orange

Der unerwartete Verlauf der Reaction bei der Bildung des beschriebenen Azofarbstoffes wird einigermaassen verständlich, wenn man sich erinnert, dass die Phenyl- β -naphtylamin-B-Sulfosäure in die Reihe gehört, deren Anfangsglied die sogenannte β -Naphtol- α -Sulfosäure (Crocensäure) ist, deren ausserordentliche Trägheit bei der Re-

action mit Diazoverbindungen zu dem bekannten Trennungsv erfahren von der Schäffer'schen Säure geführt hat.

Die der Croceinsaure entsprechende β -Naphtylamin- α -sulfosäure liefert überhaupt keine Azofarbstoffe mehr, sondern nur noch Diazamidverbindungen, wenn sie mit Diazokörpern in Beruhung kommt. Wenn nun, wie oben gezeigt worden ist, das Phenylderivat dieser Säure die Azogruppe nur noch in den Phenylrest aufnimmt, so stellt sich dieser Vorgang als die naturgemässe Consequenz der oben genannten bekannten Erscheinungen dar.

Charlottenburg, im August 1894.

Technologisches Laboratorium der techn. Hochschule.

447. Otto N. Witt und Georg Schmitt: Ueber naphtylirte Benzolsulfamide und Toluolsulfamide.

(Eingegangen am 14. August.)

Ueber die durch Einwirkung aromatischer Sulfochloride auf α - und β -Naphtylamin entstehenden naphtylirten Sulfamide ist bis jetzt nur sehr wenig veröffentlicht. Nur Hinsberg erwähnt in seiner bekannten Abhandlung¹⁾, dass die durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf primäre Amine entstehenden Substanzen in Alkali löslich seien und dass der Verlauf der Reaction bei den Naphtylaminen derselbe sei wie bei anderen Aminen.

Es schien uns von Interesse, das Verhalten und die Eigenschaften der naphtylirten Sulfamide etwas näher zu studiren und namentlich festzustellen, ob und in wie weit sich bei diesen Substanzen eine Aehnlichkeit mit den beiden Naphtolen constatiren liesse.

Was zunächst die Darstellung der naphtylirten Sulfamide anbelangt, so haben wir, entgegen den Angaben von Hinsberg, bei der gemeinsamen Einwirkung berechneter Mengen von Benzol- oder Toluolsulfochlorid und Kalilauge auf die Naphtylamine einen glatten Verlauf der Reaction nicht beobachten können. Ein Theil des Chlorids wurde stets verseift, ohne eine Einwirkung auf das Naphtylamin ausgeübt zu haben und die erzielten Ausbeuten blieben daher ganz erheblich hinter der theoretisch zu erwartenden zurück. Wir haben deshalb eine Darstellungsweise für diese Substanzen gesucht, welche gestattet, die Gegenwart von Wasser auszuschliessen. Es gelingt dies, wenn man Chlorid und Amin bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat auf einander wirken lässt, wobei die frei werdende Essigsäure als willkommenes Lösungsmittel dienlich ist. Nach Beendigung der Reaction wird das

¹⁾ Diese Berichte 23, 2962.