

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

Die der Croceinsaure entsprechende  $\beta$ -Naphtylamin- $\alpha$ -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  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylamin entstehenden naphtylirten Sulfamide ist bis jetzt nur sehr wenig veröffentlicht. Nur Hinsberg erwähnt in seiner bekannten Abhandlung<sup>1)</sup>, 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

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2962.

entstandene Product mit heissem Wasser ausgezogen, um die Essigsäure und das gebildete Kochsalz zu entfernen. Der in Wasser unlösliche Rückstand wird hierauf getrocknet und sodann aus Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise werden die nachfolgenden Producte erhalten:

$\alpha$ -Naphthylbenzolsulfamid,  $\alpha C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ .

Dieses Product bildet weisse, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 166—167°. Es ist, wie alle anderen hierher gehörigen Körper, in ätzenden Alkalien leicht, in Ammoniak und kohlensaurer Alkalien wenig löslich, verhält sich also in dieser Beziehung wie  $\alpha$ -Naphtol, mit dem es auch sonst vielfache Aehnlichkeit besitzt.

Die Analysen bestätigen die erwartete Zusammensetzung:

Ber. für  $C_{16}H_{13}NSO_2$ .

Procente:	S	11.32,	N	4.94.
Gef.	»	»	11.73,	» 5.20.

$\beta$ -Naphthylbenzolsulfamid,  $\beta C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ .

Kurze, dicke, meist rosa gefärbte Nadeln, welche bei 102—103° schmelzen und in ihrem sonstigen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem beschriebenen Isomeren, sowie mit dem Naphtol zeigen.

Analyse: Ber. Procente: N 4.94.

Gef. » » 5.09.

$\alpha$ -Naphthyltoluolparasulfamid,  $\alpha C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$ .

Dieses Product wurde durch Einwirkung von Toluolparasulfchlorid auf  $\alpha$ -Naphthylamin in der beschriebenen Weise erhalten. Wir benutzen diese Gelegenheit, Hrn. Dr. Fahlberg in Salbke-Westerhüsen, welcher uns grosse Mengen des in seiner Saccharinfabrik gewonnenen Toluolsulfchlorids für unsere Versuche zur Verfügung gestellt hat, auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank auszusprechen. Das  $\alpha$ -Naphthyltoluolparasulfamid bildet durchsichtige Prismen vom Schmp. 157°, deren sonstiges Verhalten dem des niederen Homologen in jeder Beziehung ähnlich ist. Die Reinheit des Körpers wurde durch die Analyse controlirt:

Ber. für  $C_{17}H_{13}NSO_2$ .

Procente:	S	10.79,	N	4.72.
Gef.	»	»	10.90,	» 5.02.

$\beta$ -Naphthyltoluolparasulfamid,  $\beta C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$ .

Schöne Nadeln und Blättchen, welche bei 133° schmelzen und im Uebrigen den bereits beschriebenen Verbindungen sehr ähnlich sind.

Analyse: Ber. Procente: N 4.72, C 68.65, H 5.06.

Gef. » » 5.03, » 68.67, » 5.21.

Bei der auffallenden äusseren Aehnlichkeit der beschriebenen Verbindungen mit den beiden Naphtolen lag es nahe, das Verhalten derselben gegen solche Reagentien zu studiren, welche bei ihrer Ein-

wirkung auf die Naphtole zu charakteristischen Erscheinungen führen. In erster Linie kamen hier die Diazoverbindungen in Betracht. Es hat sich gezeigt, dass dieselben mit Leichtigkeit, wenn auch nicht ganz so willig wie bei den Naphtolen, reagiren und zur Entstehung von typischen Azofarbstoffen führen. Bei den in dieser Richtung angestellten Versuchen wurden gewisse Eigenthümlichkeiten beobachtet, welche von besonderem Interesse sind.

Sämmtliche oben beschriebene Substanzen reagiren mit Diazoverbindungen, doch wurden zu den in grösserem Maassstabe angestellten Versuchen hauptsächlich die Abkömmlinge des Toluolsulfocchlorids verwendet.

#### Einwirkung von Diazoverbindungen auf $\alpha$ -Naphtyltoluolparasulfamid.

Abgewogene Mengen des Sulfamides wurden in der genau berechneten Menge Normalkalilauge gelöst und mit der berechneten Menge der in gewohnter Weise hergestellten Lösung der Diazoverbindung versetzt, worauf alsbald die Bildung des Azofarbstoffes eintrat.

Bei Verwendung von Diazobenzolchlorid fällt der gebildete Azofarbstoff als orangerotes Pulver aus, welches aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Auf diese Weise wurden prachtvolle orangerothe Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei  $201^{\circ}$  liegt. Die Substanz löst sich auch in Eisessig und krystallisirt daraus in orangerothern Prismen. In verdünnter Kalilauge ist der Farbstoff mit gelber Farbe löslich, ein Ueberschuss von Kalihydrat fällt das gebildete Salz in Form eines gelbrothen Theeres aus. Concentrirte Schwefelsäure löst mit fuchsinrother Farbe, welche beim Verdünnen zunächst violet wird, weitere Verdünnung führt zu einer braunrothen Fällung.

Die Zusammensetzung der Substanz wurde durch die Analyse controlirt:

Ber. für  $C_{23}H_{19}N_3SO_2$ .

Procente: S 7.98, N 10.42.

Gef. » » 8.02, » 10.50.

Die Constitution der Verbindung ergibt sich mit Sicherheit auf nachfolgendem Wege. Wenn nämlich wirklich der Diazobenzolrest in normaler Weise in das  $\alpha$ -Naphtyltoluolparasulfamid eingetreten war, so musste sich der gleiche Körper auch in der Weise darstellen lassen, dass man Toluolparasulfocchlorid auf Anilinazo- $\alpha$ -naphtylamin einwirken liess. Wir haben diesen Versuch angestellt und die vollkommene Identität der beiden, auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindungen mit aller Sicherheit constatirt.

Durch salzsaure Zinnchlorürlösung wird der Farbstoff reducirt; dabei findet aber leicht eine tiefer gehende Spaltung statt, indem sich neben Paranaphtylendiaminchlorhydrat Toluolparasulfocchlorid zurück-

bildet. Durch sehr vorsichtige Arbeit lässt sich diese Spaltung theilweise vermeiden, es entsteht dann ein Product, welches diejenigen Eigenschaften zeigt, welche man bei einem, in der einen Amidogruppe durch den Toluolsulfosäurerest substituirten Paranaptylendiamin voraussetzen darf; dieses Product ist vorläufig nicht weiter untersucht worden.

Lässt man Diazobenzolsulfosäure auf die alkalische Lösung des  $\alpha$ -Naphthyltoluolparasulfamids einwirken, so entsteht ein wasserlöslicher Azofarbstoff, dessen Kaliumsalz in schönen, granatrothen Krystallblättchen anschiesst. Wolle wird von demselben aus saurem Bade gelb gefärbt.

Diazotirte Naphthionsäure liefert in gleicher Weise einen Farbstoff, welcher in orangegelben Nadeln krystallisirt und Wolle aus saurem Bade ebenfalls gelb färbt.

#### Einwirkung von Diazoverbindungen auf $\beta$ -Naphthyltoluolparasulfamid.

Lässt man Diazobenzolchlorid in der beschriebenen Weise auf die  $\beta$ -Verbindung einwirken, so scheidet sich eine theerige Masse aus, welche mit Wasser gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wurde. Beim Erkalten der Lösung schieden sich granatrothe, diamantglänzende Prismen ab, welche auf einzelnen Flächen grünlichen Metallglanz zeigen. Dieser Körper ist in verdünnter wässriger Kalilauge unlöslich; es zeigt sich also auch hier derselbe Unterschied zwischen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindung, wie bei den entsprechenden Derivaten der beiden Naphtole. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei  $187^{\circ}$ . Concentrirte Schwefelsäure löst mit prächtig violetter Farbe, welche beim Verdünnen zunächst carminroth wird; weitere Verdünnung bewirkt die Bildung eines orangegelben Niederschlages. Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

Ber. für  $C_{23}H_{19}N_3SO_2$ .

Procente: C 68.83, H 4.74, N 10.42, S 7.98.

Gef. » » 68.86, » 4.86, » 10.65, » 7.81.

Wenn es sich darum handelt, durch Einwirkung von Diazoderivaten aromatischer Amidosulfosäuren auf das  $\beta$ -Sulfamid wasserlösliche Azofarbstoffe herzustellen, so stösst man auf unerwartete Schwierigkeiten. Trägt man z. B. die aus Sulfanilsäure dargestellte Diazobenzolsulfosäure in die alkalische Lösung des  $\beta$ -Naphthyltoluolparasulfamides ein, so besteht der sich bildende Niederschlag nur zum allergeringsten Theil aus dem gesuchten Farbstoff, neben welchem sich in überwiegender Menge ein farbloser Körper gebildet hat. Bedeutend besser wird die Ausbeute an Farbstoff, wenn man die Diazoverbindung mit der alkoholischen Lösung des Amides mischt und nun unter sehr guter Kühlung tropfenweise verdünnte Kalilauge hinzufügt;

aber auch auf diese Weise lässt sich die Bildung des weissen Körpers, auf welchen wir weiter unten zurückkommen werden, nur schwierig vermeiden.

Was zunächst die Farbstoffe selbst anbelangt, so bildet der von der Sulfanilsäure sich ableitende, nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser scharlachrothe, verfilzte Nadelchen, deren Lösung Wolle aus saurem Bade glänzend scharlachroth färbt. Die beiden von der  $\beta$ -Naphthylamin- $\beta$ - und  $\alpha$ -Sulfosäure (der sogenannten Brönnerschen und Badischen Säure) sich ableitenden Farbstoffe, bei deren Bildung ebenfalls farblose Substanzen als Nebenproducte entstehen, krystallisiren in Blättchen von braunrother Farbe und färben Wolle aus saurem Bade in bräunlich-rothen Tönen.

Die Möglichkeit, aus den beschriebenen substituirten Sulfamiden durch directe Vereinigung mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe zu erhalten, ist theoretisch in mehrfacher Hinsicht interessant. Zunächst ergibt sich, dass nicht nur die bisher für derartige Synthesen benutzten Phenole und Amine sich mit Diazoverbindungen vereinigen können, sondern auch Säurederivate aromatischer primärer Amine, falls die Natur des in ihnen enthaltenen Säurerestes ihren neutralen Charakter in genügender Weise beeinflusst; dann aber wird auch durch die beschriebenen Beobachtungen der geringen Zahl der bis jetzt bekannten auxochromen Gruppen eine weitere, nämlich die Sulfamidgruppe hinzugefügt. Von der Acetylgruppe und anderen Säureradicalen wissen wir, dass ihr Eintritt in die Amidgruppen basischer Farbstoffe die Farbstoffnatur dieser letzteren aufhebt; es ist gewiss bemerkenswerth, dass der Rest einer aromatischen Sulfosäure dies nicht thut, sondern die Farbstoffnatur der Verbindung intact lässt, weil er den mit ihm verbundenen Amidgruppen einen phenolischen Charakter verleiht.

Es erübrigt uns jetzt noch, die Natur der bei den oben geschilderten Farbstoffsynthesen entstehenden

#### farblosen Verbindungen

aufzuklären. Wie schon erwähnt, haben wir dieselben nur aus den von Betanaphthylamin abgeleiteten Sulfamiden erhalten und auch aus diesen nur bei Anwendung von Diazosulfosäuren. Die Trennung der farblosen Körper von den gleichzeitig stets gebildeten Farbstoffen gelingt sehr leicht, wenn man sich ihre fast völlige Unlöslichkeit in verdünnten Alkalien zu Nutze macht. In der That genügt es, ein derartiges Gemisch in siedendem Wasser zu lösen und dieser Lösung Kalilauge hinzuzufügen, um alsbald einen krystallinischen Niederschlag zu erhalten, welcher, abfiltrirt und auf dem Filter mit verdünnter Kalilauge gewaschen, vollkommen weiss wird. Durch Wiederholung dieses Verfahrens und schliessliche Krystallisation der vom Farbstoff

völlig befreiten Substanz aus reinem Wasser haben wir in allen Fällen analysenreines Material erhalten.

#### Derivat der Sulfanilsäure.

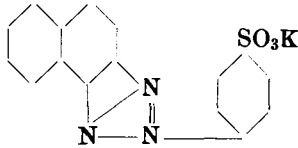
Dieser Körper krystallisirt aus Wasser in perglänzenden, weissen Blättchen, welche mitunter einen rosenrothen Ton zeigen und sich als das Kaliumsalz einer starken Säure erwiesen. Die freie Säure wird erhalten, wenn man die heisse Lösung der Substanz mit Salzsäure versetzt; es scheidet sich zunächst ein milchiges Gerinnsel aus, welches sich nach wenigen Augenblicken in einen Brei schöner weisser Nadeln verwandelt.

Das Kaliumsalz wurde analysirt und ergab Zahlen, welche am besten zu der Bruttoformel  $C_{16}H_{10}N_3SO_3K$  stimmen. Die Substanz wurde bei  $120^{\circ}$  für die Analyse getrocknet, liess sich aber auch auf  $160^{\circ}$  erhitzen, ohne eine Gewichtsabnahme oder sonstige Veränderung zu zeigen. Dagegen erwies sie sich als sehr hygroskopisch.

Analyse: Ber. Procente:	C 52.8,	H 2.75,	N 11.5,
Gef. »	» 52.56, 53.06,	» 3.76, 4.72,	» 11.26, 11.34,
	S 8.81,	K 10.17.	
	» 8.98, 9.01,	» 10.11, 10.02.	

Der Umstand, dass dieser Körper sich viel reichlicher bildet, wenn dem Gemisch von vornherein Alkali zugesetzt wird, als wenn dies erst nachträglich geschieht, in Verbindung mit der Thatsache, dass die Ausbeute an Farbstoff und weissem Körper erheblich hinter dem Gesamtgewicht der angewandten Ingredienzen zurückbleibt, brachte uns auf die Vermuthung, dass der weisse Körper vielleicht so entstehe, dass schon gebildeter Farbstoff in der alkalischen Lösung in die weisse Substanz verwandelt wird und dass dies vielleicht in der Weise geschehe, wie es bei der Zersetzung von Azofarbstoffen in saurer Lösung nun schon oft beobachtet worden ist, so nämlich, dass ein Theil des Azofarbstoffes durch Aufnahme von Wasserstoff zerfällt und dabei einen anderen Antheil durch Wasserstoffentziehung zu inneren Condensationen zwingt. Wir haben, von solchen Anschauungen ausgehend, versucht, den reinen, von weisser Substanz freien Azofarbstoff durch Oxydation in alkalischer Lösung in das farblose Product zu verwandeln. Es gelingt dies auch in der That sehr glatt und leicht, wenn man die alkalisch gemachte Lösung des Farbstoffes mit Ferridcyanalium versetzt. Die Lösung entfärbt sich fast augenblicklich und es krystallisirt der oben beschriebene weisse Körper. Derselbe ist indessen, wie obige Bruttoformel zeigt, kein blosses Oxydationsproduct des Farbstoffes, sondern es verläuft bei seiner Bildung neben der Oxydation noch ein zweiter Process, nämlich die Abspaltung des ursprünglich in das Betanaphtylamin eingeführten Sulfosäurerestes.

Der farblose Körper ist in der That nichts anderes als das Kaliumsalz der Sulfosäure des symmetrischen Phenylazimidonaphtalins:



Es lag nahe, zu versuchen, ob sich nicht auch das Sulfanilsäure-azo-Betanaphtylamin in alkalischer Lösung durch Ferridcyankalium direct zu der beschriebenen Verbindung oxydiren liesse. Der Versuch hat gezeigt, dass dies nicht der Fall ist, es konnte keine Spur des gesuchten Körpers erhalten werden; vermuthlich ist es erforderlich, dass im Anfang des Oxydationsprocesses die vorhandene Amidogruppe vor einem in anderer Richtung verlaufenden Angriff geschützt sei. Dagegen erinnert die geschilderte Reaction daran, dass es seiner Zeit Zincke bei Gelegenheit seiner schönen Untersuchungen über die Constitution von Orthoamidoazoverbindungen gelungen ist, durch Oxydation des Anilin-azo-Betanaphtylamins mit Chromsäure in eisessigsäurer Lösung das Phenylazimidobenzol darzustellen<sup>1)</sup>, dessen Parasulfosäure unsere Substanz ja darstellen würde, wenn die oben gezogenen Schlussfolgerungen richtig sind. Wir haben daher versucht, durch Abspaltung der Sulfogruppe aus unserer Säure zu der ihr zu Grunde liegenden Muttersubstanz zu gelangen.

Wir haben zu diesem Zweck das beschriebene Salz mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohre zwei Stunden auf 210° erhitzt. Der Rohrinhalt war stark verändert; in einer farblosen Mutterlauge zeigten sich weisse Nadeln neben einem schwärzlichen Niederschlage. Der gesammte Niederschlag wurde von der Flüssigkeit getrennt und mit Wasser gewaschen, in welchem er völlig unlöslich ist. Durch Auflösen in Aether und Filtration wurden geringe Mengen eines kohligen Zersetzungsproductes beseitigt. Der nach dem Abdestilliren des Aethers zurückgebliebene Körper wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise wurde ein Product erhalten, welches sich als unzweifelhaft identisch mit dem von Zincke beschriebenen Phenylazimidonaphtalin erwies; es schmolz, wie dieses, bei 105—107° und zeigte alle von dem genannten Forscher für sein Präparat angegebenen Merkmale. Unsere oben entwickelten Voraussetzungen wurden somit durch diesen Befund vollauf bestätigt.

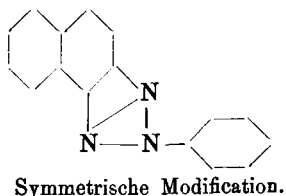
Zum Ueberfluss wurde eine Verbrennung des durch Zerspaltung unserer Säure erhaltenen Phenylazimidonaphtalins ausgeführt.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{11}N_3$ .

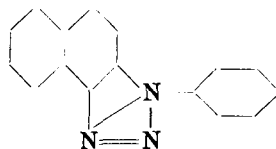
Procente: C 68.37, H 4.49.  
Gef. » » 77.73, » 5.32.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 3136.

Es sei bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, dass das Phenylazimidonaphthalin in zwei isomeren Modificationen existirt, welche wohl am besten als »symmetrisch« und »asymmetrisch« unterschieden werden:



Symmetrische Modification.



Asymmetrische Modification.

Beide Modificationen sind bekannt; die symmetrische ist die von Zincke entdeckte und von uns auf dem oben geschilderten Wege aufs Neue erhaltene; die asymmetrische Modification oder vielmehr ein Derivat derselben ist von dem einen von uns in Gemeinschaft mit Christoph Schmidt vor einiger Zeit erhalten und beschrieben worden <sup>1)</sup>.

Die aus der Brönner'schen und Badischen Säure erhaltenen farblosen Verbindungen charakterisiren sich auf Grund obiger Darlegungen als die Kaliumsalze zweier isomeren Sulfosäuren des symmetrischen Betanaphtylazimidonaphthalins. In ihrem ganzen Verhalten sind sie der oben beschriebenen Phenylverbindung höchst ähnlich; wie diese stellen sie sich dar als sehr schön krystallisirende, in Wasser leicht lösliche, durch Zusatz von Alkali fällbare, höchst beständige und reactionsträge Verbindungen. Ihre verdünnten wässrigen Lösungen zeigen, ebenso wie die des Phenylderivates, eine prächtige veilchenblaue Fluorescenz. Zum Ueberfluss ist in dem von der sogenannten Badischen Säure abgeleiteten Product eine Kaliumbestimmung vorgenommen worden, welche annähernd das von der oben entwickelten Theorie geforderte Resultat lieferte.

Analyse: Ber. Procente: K 9.44.

Gef. » » 8.66.

Es mag hier noch, als weitere Bestätigung der entwickelten Anschauungen über die Constitution der beschriebenen Substanzen angeführt werden, dass ganz, wie es obige Anschauungen erfordern, bei der Oxydation entsprechender einerseits aus Betanaphtylbenzolsulfamid, andererseits aus Betanaphtyltoluolsulfamid erhaltener Farbstoffe stets die gleiche Sulfosäure eines substituirten Azimidonaphthalins erhalten wird.

Charlottenburg, August 1894. Technische Hochschule.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1017.