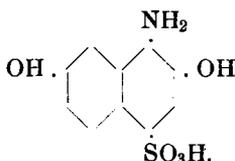


554. M. Böniger: Ueber 1.2-Amidonaphtolsulfosäuren.

(Eingegangen am 8. November.)

Vor Kurzem wurde der Nachweis geleistet, dass bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf die beiden Orthonitrosonaphtole neben der Reduction gleichzeitig Sulfirung an der unbesetzten 4 Stelle erfolgt ¹⁾. Diese Reaction verläuft nach meinen neueren Erfahrungen im Sinne einer allgemeinen Regel, indem ein analoges Verhalten weiterhin sowohl bei einem Nitrosodioxynaphtalin als bei zwei Nitroso- β -naphtolmonosulfosäuren nachgewiesen werden konnte.

1 - Amido - 2.7 - dioxynaphtalin - 4 - monosulfosäure,



Zur Darstellung dieser Säure wird das aus 80 g 2.7-Dioxynaphtalin nach D. R.-P. 55204 frisch bereitete 1-Nitroso-2.7-dioxynaphtalin (Dioxin von Leonardt & Cie.) als feuchter Presskuchen mit 400 ccm Wasser angeteigt, hierauf mit 200 g Natriumbisulfidlösung von 40° Bé. und 20 g Natron oder der äquivalenten Menge Soda bis zur vollständigen Lösung verrührt. Sodann filtrirt man von geringen Verunreinigungen ab und versetzt mit 200 g Salzsäure von 20° Bé. Aus der zweckmässig auf 40—50° erwärmten Reactionsflüssigkeit beginnt die Amidodioxynaphtalinsulfosäure bald in grau-weissen Plättchen sich auszuscheiden, so dass nach 12 Stunden ein steifer Brei entstanden ist, der abfiltrirt und mit kaltem Wasser neutral gewaschen wird. Die so in vorzüglicher Ausbeute erhaltene 1-Amido-2.7-dioxynaphtalinsulfosäure ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in grau-weissen Plättchen aus. Sie löst sich dagegen sehr leicht in kohlen-sauren wie kaustischen Alkalien, welche Lösungen sich an der Luft sofort intensiv blaugrün färben.

Die neutralen Salze dieser Säure lassen sich sehr leicht durch Umkrystallisiren aus Sulfiten erhalten. Das so gewonnene Natrium-salz schießt in langen, prismatischen, schwach gelblich-weissen durch-sichtigen Krystallen an, die bei 105° 3 Mol. Krystallwasser verlieren und dabei trüb grau-weiss verwittern.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})_2(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{Na}) + 3 \text{H}_2\text{O}$.

Procente: H_2O 16.3, Na 6.9.

Gef. » » 15.9, » 6.6.

¹⁾ Diese Berichte 27, 23.

Dieses Salz ist in kaltem Wasser gut und bereits in drei Theilen heissen Wassers vollständig löslich, beim Erkalten in prismatischen langen Nadeln auskrystallisirend. Die verdünnten wässrigen Lösungen fluoresciren blau.

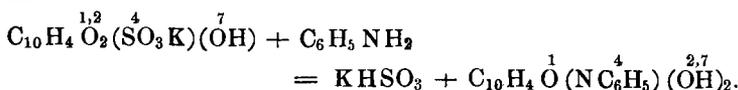
Zum Stellungsnachweis der Sulfogruppe lässt sich hier wie in den nachfolgenden Fällen die bei den Orthoamidonaphtol-4-monosulfosäuren gemachte Erfahrung benutzen, dass die zugehörigen 1.2-Naphtochinonsulfosäuren mit aromatischen Amidokörpern unter Abspaltung der in der 4-Stelle substituirten Sulfogruppe und Bildung von β -Oxy- α -naphtochinonderivaten reagiren. Beim Eintritt dieser Reaction und dem geleisteten Nachweis von schwefligsauren Salzen in der Reactionsflüssigkeit ist der Rückschluss auf die 4-Stellung der abgespaltenen Sulfogruppe ein einwurfsfreier. Die Oxydation zur

7-Oxy-1.2-naphtochinon-4-monosulfosäure

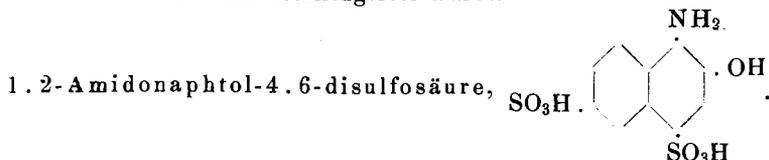
gelingt am Leichtesten mit salpetriger Säure oder Bleisuperoxyd; beispielsweise werden 40 g des neutralen Natriumsalzes in 800 g Eiswasser gelöst, mit 40 ccm conc. Salzsäure angesäuert und bei 5^o nicht übersteigender Temperatur langsam und unter gutem Umrühren mit 20 g Nitrit versetzt. Unter starker Stickoxydgasentwicklung geht dabei Alles mit intensiv braunrother Farbe in Lösung, aus welcher beim Stehen das Ammonsalz in gelbbraunen Nadelchen auskrystallisirt. Vollständigere Ausscheidung erzielt man durch Chlorkaliumzusatz, wobei das Kaliumsalz in braunen Nadelchen ausgefällt wird. Die wässrige Lösung dieses Salzes giebt beim Durchschütteln mit Anilin sofort eine feurigrothe Fällung, welche Reaction, verbunden mit dem leicht nachweisbaren Bisulfitgehalt des Filtrates, einerseits die 4-Stellung der abgespaltenen Sulfogruppe beweist und andererseits das Reactionsproduct als



anzusprechen berechtigt, dessen Bildung im Sinne folgender Gleichung verläuft:



Letzteres schmilzt unter Zersetzung oberhalb 240^o; es löst sich in Alkohol mit gelbrother, sehr leicht in Alkalien mit orangerother, schwerer in Säuren mit röthlichgelber Farbe.



Die aus 100 g 2.6-Naphtolmonosulfosäure (β -Säure von Schäffer) durch Nitrosirung erhaltene 1-Nitroso-2.6-naphtolmonosulfosäure,

welche sich aus der sauren wässrigen Lösung mit Kochsalz in Form ihres Natriumsalzes als grobkristallinischer gelber Niederschlag ausfallen lässt, wird abgepresst, in 500 g Wasser und 200 g Bisulfit von 40° Bé. aufgelöst und die filtrirte, fast farblose Lösung mit 200 g conc. Salzsäure versetzt. Die Reaction ist bei einer Temperatur von 25—35° nach 24 Stunden beendet; der steife Brei der in schwach rosenrothen Nadelchen abgeschiedenen Amidonaphtoldisulfosäure wird abfiltrirt und successive mit Kochsalzlösung und Eiswasser neutral gewaschen. Das Reactionsproduct unterscheidet sich scharf von der beispielsweise durch Reduction mit Zinnchlorür aus der gleichen Nitrosonaphtolmonosulfosäure erhältlichen 1.2-Amidonaphtol-6-monosulfosäure schon durch seine viel grössere Löslichkeit. Durch Auflösen in der 10fachen Menge kalten Wassers, Filtration und nachfolgenden Zusatz der 4—5fachen Menge Alkohol erhält man analysenreine, asbestartige, schneeweisse, verfilzte Nadelchen, die sich — bei 100° getrocknet — als das saure Natriumsalz einer Amidonaphtoldisulfosäure ausweisen.

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

Procente: Na 6.7.

Gef. » » 6.5.

Dieses Natriumsalz ist schon in kaltem Wasser leicht löslich, mit Kochsalz hieraus wieder leicht ausfällbar. Alkalische Lösungen oxydiren sich bei Luftzutritt rasch unter Braunfärbung. Die verdünnten wässrigen Lösungen des sauren Natriumsalzes fluoresciren blaugrün.

Durch Oxydation mit dem gleichen Gewicht Salpetersäure von 40 pCt. bei 15° nicht übersteigender Temperatur lässt sich die 1.2-Amidonaphtol-4.6-disulfosäure leicht in die zugehörige

1.2-Naphtochinon-4.6-disulfosäure

überführen, welche man aus der mit Wasser gelösten und abfiltrirten Reactionsmasse mittels Chlorkalium in goldgelben Nadelchen ausfällt. In diesem durch Umkrystallisiren aus der 4fachen Menge heissen Wassers gereinigten Körper liegt der Analyse nach nicht das erwartete saure, sondern ein neutrales Kaliumsalz der 1.2-Naphtochinon-4.6-disulfosäure vor, was jedenfalls auf den stärker acidificirenden Einfluss der Chinogruppe zurückzuführen ist.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_4O_2(SO_3K)_2$.

Procente: K 19.8.

Gef. » » 19.5.

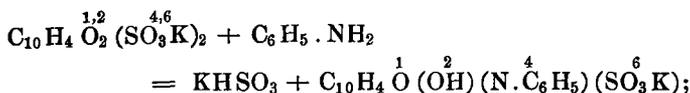
Der gleiche Körper lässt sich auch aus der von Reverdin und de la Harpe¹⁾ beschriebenen 2.1-Amidonaphtol-4.6-disulfosäure erhalten, deren Constitution als Derivat der α -Naphtylamindisulfosäure II

¹⁾ Diese Berichte 26, 1282.

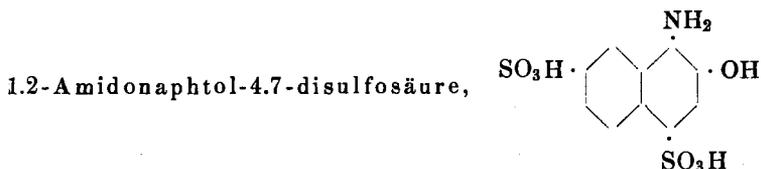
von Dahl & Cie. bekannt ist. Der directe Beweis für die 4-Stellung der zweiten Sulfogruppe kann übrigens leicht dadurch erbracht werden, dass man eine 40 — 50° warme wässrige Lösung des naphthochinondisulfosauren Kaliums mit Anilin durchschüttelt; hierbei bildet sich unter intensiver Orangerothfärbung der Lösung

anilidonaphtochinon-6-sulfosaures Kalium

nach der Gleichung



dasselbe wird mit Chlorkalium in braunrothen Flocken ausgefällt, währenddem sich das Filtrat als stark bisulfithaltig ausweist. Die nämliche Verbindung lässt sich übrigens auch aus der 1.2-Naphtochinon-6-monosulfosäure erhalten, selbstverständlich, ohne dass hierbei Bisulfit nachweisbar wäre, indem hier einfach das Anilin in die unbesetzte 4-Stelle unter Umlagerung in den α -Naphtochinontypus eingreift.



entsteht aus der Nitroverbindung der 2.7-Naphtolmonosulfosäure (β -Naphtolmonosulfosäure F) in vollkommen analoger Weise wie ihr eben beschriebenes Isomere. Auch hier krystallisirt das Reactionsproduct in Form des sauren Natriumsalzes aus, welches durch Umkrystallisiren aus der 15fachen Menge kochenden Wassers leicht in reinweissen, asbestartigen Nadelchen erhalten werden kann.

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

Procente: Na 6.7.

Gef. » » 6.4.

Dieses Salz unterscheidet sich ausser durch seine geringere Löslichkeit in kaltem, wie heissem Wasser wenig von seinem 2.6-Isomeren. Seine verdünnten, wässrigen Lösungen fluoresciren grün.

Durch Oxydation mit 30 proc. Salpetersäure gewinnt man die

1.2-Naphtochinon-4.7-disulfosäure,

die leicht und vollständig als Kaliumsalz in goldgelben Nadelchen sich abscheiden lässt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2(\text{SO}_3\text{K})_2$.

Procente: K 19.8.

Gef. » » 20.0.

Es ist wie seine Derivate schwerer in Wasser löslich als dasjenige der 2.6-Chinondisulfosäure und entsteht übrigens auch aus der 2.1-Amidonaphtol-4.7-disulfosäure¹⁾, dem von Reverdin und de la Harpe beschriebenen Derivat der α -Naphtylamindisulfosäure III von Dahl & Cie. Unabhängig hiervon ergibt sich seine Constitution durch die unter Bisulfitabspaltung eintretende leichte Ueberführbarkeit in

Anilidonaphtochinon-7-sulfosaures Kalium,



das mittels Chlorkalium aus der gelbrothen Reactionsflüssigkeit leicht als feurigrother Niederschlag ausgesalzen wird. Derselbe ist in heissem Wasser leicht, mit gelbrother Farbe löslich, beim Erkalten in feurigrothen Nadelchen auskrystallisirend. Aus den wässrigen Lösungen des Salzes wird die freie Säure durch Mineralsäuren als ebenfalls feurigrother Niederschlag ausgefällt, der selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich ist.

Wie 1.2-Naphtochinon mit aromatischen Amidverbindungen die gleichen α -Naphtochinonderivate giebt wie 1.2-Naphtochinon-4-monosulfosäure und die 1.2-Naphtochinon-6-monosulfosäure ihrerseits wieder dieselben wie die 1.2-Naphtochinon-4.6-disulfosäure, so lassen sich dieselben an der 7. Stelle sulfiten α -Naphtochinonabkömmlinge aus der 1.2-Naphtochinon-7-monosulfosäure wie aus der 1.2-Naphtochinon-4.7-disulfosäure erhalten.

Von derartigen Derivaten dürften wohl die zuerst von der Firma Sandoz & Cie. dargestellten und in den Handel gebrachten Oxy- und Sulfooxyindophenolthiosulfosäuren, welche aus 1.2-Naphtochinon-sulfosäuren und unsymmetrisch substituirt *p*-Phenylendiaminthiosulfosäuren entstehen²⁾, ein erhöhtes Interesse beanspruchen, da sie als die Muttersubstanzen der durch die Patentanmeldungen der Farnefabriken vorm. Fr. Bayer & Co. bekannt gewordenen beizenziehenden Thiazinfarbstoffe³⁾ (Brillantalizarinblau) ihrerseits beim Drucken mit Chrombeizen auf der Faser in die schön blaugrünen, werthvollen Chromlacke derartiger Thiazine übergeführt werden können.

Basel, 6. November 1894. Chemische Fabrik von Sandoz & Cie.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1282.

²⁾ Französ. Patente 234838 vom 15. December 1893; Zusatz vom 26. April 1894.

³⁾ Deutsche Patentanmeldung F 6377 u. a.