

640. Frédéric Reverdin: Ueber eine neue Darstellungsweise der Naphtolsulfosäure ¹⁾ C₁₀H₆ · OH · SO₃H (1. 4).

(Eingegangen am 22. December.)

Schaeffer ²⁾ hat zuerst, glauben wir, in seiner Arbeit über die isomeren Naphtole eine α -Naphtolmonosulfosäure beschrieben und analysirt, welche er durch Einwirkung von 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf 1 Theil α -Naphtol auf dem Wasserbad erhielt. Lange konnte man sich nicht darüber verständigen, ob bei dieser Reaction eine oder mehrere Sulfosäuren entstehen und ob die angenommenen Constitutionsformeln mit einander im Einklang sind. In einer neueren Arbeit haben Conrad und Fischer ³⁾ die ganze Geschichte dieser Frage gegeben, auf welche zurückzukommen also unnöthig sein würde; sie fanden, dass bei der directen Sulfonation von α -Naphtol nach der Methode von Schaeffer, von Claus und Oehler ⁴⁾ auch angewendet, sich als Hauptproduct die Naphtoldisulfosäure (OH · SO₃H · SO₃H 1. 2. 4) und als Nebenproduct in geringer Menge die Naphtolmonosulfosäure (OH · SO₃H 1. 2) bildet.

Führt man die Sulfonirung mit weniger Schwefelsäure und in essigsaurer Lösung aus, so erhält man nach Baum ⁵⁾ eine Mischung zweier Monosulfosäuren 1. 2 und 1. 4. Diese beiden Säuren lassen sich nach einem Verfahren trennen, welches den Unterschied der Löslichkeit ihrer Natriumsalze in siedendem Alkohol verwerthet; weil aber die Säure 1. 2 nur wenig Interesse vom technischen Standpunkt aus hat, so konnte diese Methode keine Verwendung für die Technik finden; kurz, bis jetzt hat man es noch nicht erreicht, durch directe Sulfonirung die Naphtolsulfosäure 1. 4, die wichtigste aller α -Naphtolsulfosäuren, darzustellen.

Die technischen Fabricationsverfahren der Naphtolsulfosäure 1. 4. bestehen, wie bekannt, einerseits in der Zersetzung der Diazonaphtionsäure durch Sieden mit angesäuertem Wasser, eine Reaction, welche zuerst von Clève ⁶⁾ angegeben und dann von Neville und Winther ⁷⁾ studirt wurde, andererseits in der Erhitzung des naphtionsauren Natriums unter Druck mit Alkalien ⁸⁾.

Die Reactionen, auf welche sich diese beiden Methoden gründen, verlaufen nicht ganz glatt; die Bildung von Nebenproducten (zurückgebildetes Naphtol, Dioxynaphtalin, Farbstoffe), welche die Ausbeute

¹⁾ Ueber die Literatur dieser Säure siehe: Tabellarische Uebersicht der Naphtalinderivate. F. Reverdin und H. Fulda — Georg & Co., Basel.

²⁾ Diese Berichte 2, 90.

³⁾ Ann. d. Chem. 273, 102.

⁴⁾ Diese Berichte 15, 312.

⁵⁾ P. A. B 4197. Friedländer, Fortschritte d. Theerfarbenfabric. 1, 390.

⁶⁾ Bul. Soc. Chim. 26, 241.

⁷⁾ Diese Berichte 13, 1941.

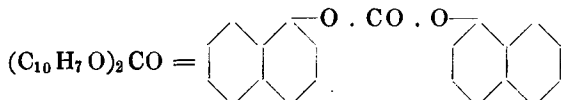
⁸⁾ D. R.-P. 46307 vom 16. August 1888.

beträchtlich herunterdrücken, ist unvermeidlich. Das erste dieser beiden Verfahren hat übrigens noch den Nachtheil, dass man zu seiner Ausführung einer grossen Menge Flüssigkeit bedarf.

Nach einem neuen Verfahren, welches kürzlich den Gegenstand einer Patentanmeldung¹⁾ bildete, wird Chlornaphtalinsulfosäure, $C_{10}H_6Cl.SO_3H$ 1.4, mit Natronlauge unter Druck erhitzt.

Die Wichtigkeit der Naphtolsulfosäure 1.4 vom industriellen Gesichtspunkte aus hatte uns, meinen Collegen de la Harpe und mich, veranlasst, neue Versuche über die directe Sulfonation von α -Naphtol anzustellen. Wir fanden, wie Viele vor uns schon festgestellt haben, dass auch unter den verschiedensten Versuchsbedingungen sich stets Gemenge bilden; deshalb versuchten wir nunmehr einige α -Naphtol-derivate zu sulfoniren. Unter diesen hat sich besonders das α -Naphtylcarbonat für unseren Zweck sehr geeignet erwiesen²⁾. Dieser Körper verhält sich bei der Sulfonation unter den weiter unten angegebenen Bedingungen ganz anders wie α -Naphtol; er liefert mit einer sehr günstigen Ausbeute ein Product, welches fast nur aus der gewünschten Säure 1.4 besteht. Dieses neue Verfahren ist gegenwärtig Gegenstand einer Patentanmeldung in den verschiedenen Ländern von Seiten der »Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning«, welche es vom industriellen Standpunkte aus geprüft haben; es scheint einen wirklichen Fortschritt den bis jetzt angewandten Methoden gegenüber zu besitzen.

Das α -Naphtylcarbonat



ist schon im Jahre 1889 von E. Burkard³⁾ durch Einwirkung von Phosgen auf eine wässrige Lösung von α -Naphtolnatrium dargestellt worden.

Man bereitet es in der Technik durch Einleiten von Phosgen bei gewöhnlicher Temperatur in eine Lösung von 60 kg α -Naphtol in 60 kg Natronlauge 48° Be und 1000 L Wasser. Die Bildung von Naphtylcarbonat tritt dabei sofort ein. Das Carbonat scheidet sich als sandiges Pulver ab, und die Reaction ist beendet, wenn die noch alkalische Flüssigkeit kein Naphtol mehr enthält, was gewöhnlich nach dem Einleiten von 23—24 kg Phosgen der Fall ist; die Theorie

¹⁾ P. A. O 1859 vom 13. Februar 1893.

²⁾ In Folge der Uebersiedlung meines Collegen nach Basel ist der grösste Theil der nöthigen Untersuchungen mit Hilfe meines Assistenten, Dr. H. Kaufmann, ausgeführt worden, welchem ich hier meinen Dank ausdrücke für den Eifer, mit welchem er sich dieser Arbeit widmete.

³⁾ Inaugural-Dissertation vorg. der Universität Basel. — Solothurn 1889.

verlangt ungefähr 21 kg. Das Naphtylcarbonat wird filtrirt, gewaschen und getrocknet.

Es lässt sich durch wiederholte Krystallisation aus Benzol und Eisessig reinigen, wobei man es in Form schöner, weisser Warzen erhält. Um es analysenrein zu haben, wird es noch ein Mal aus Ligroin, in welchem es in der Kälte sehr wenig löslich ist, umkrystallisirt. Das so gereinigte Carbonat krystallisirt in Prismen, welche bei 130° schmelzen und bei der Analyse folgende Zahlen liefern.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{14}O$.

Procente: C 80.25, H 4.46.

Gef. » » 80.09, » 4.75.

Es ist unlöslich in Wasser, mehr oder weniger löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Beim Destilliren zersetzt es sich unter Bildung von α -Naphtol und anderen, nicht näher charakterisirebaren Substanzen. Beim längeren Erhitzen (8—9 Stunden) unterhalb seines Siedepunktes, auf 200—250°, scheint es nicht bemerkbare Zersetzung zu erleiden.

Wässrige Alkalien verseifen es nach und nach, alkoholische Alkalien fast augenblicklich. Säuren gegenüber ist es beständiger. Beim Erhitzen mit Anilin spaltet sich das Naphtylcarbonat und das Reactionsproduct enthält α -Naphtol und Diphenylharnstoff.

Dank der Gefälligkeit der »Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning«, welche für uns dieses Product dargestellt haben, konnten wir, Dr. H. Kauffmann und ich, diese interessanten Körper einem eingehenderen Studium unterwerfen, auf welches zu geeigneter Zeit zurückzukommen wir uns vorbehalten.

Sulfonation von α -Naphtylcarbonat.

Trägt man in 4 Theile 100 procentiger Schwefelsäure 1 Theil Naphtylcarbonat bei einer 20° nicht überschreitenden Temperatur ein, so löst sich letzteres im Zeitraum von 12—24 Stdn. allmählich auf; bei einer concentrirteren Säure, z. B. von 12½ pCt. Anhydridgehalt ist die Temperatur zwischen 0 und 10° zu halten. Man erhält ein Product, welches nach Entfernung des Säureüberschusses bei der quantitativen Bestimmung mittels Diazobenzolchlorid bis zu 95 pCt. an kuppungsfähigem Derivat einschliesst.

Es bildet sich zunächst ein Disulfonaphtylcarbonat, welches wahrscheinlich als Natriumsalz durch Kochsalz ausgefällt werden kann. Dieses Salz lässt sich ohne Zersetzung auf dem Wasserbade trocknen, nachdem es filtrirt, mit kochsalzhaltigem Wasser gewaschen und hierauf gut gepresst worden ist. Es ist leicht löslich in kaltem Wasser; seine angesäuerte Lösung reagirt nicht mit Nitrit (was nach seiner Constitution sehr verständlich ist), während dieselbe Lösung, wenn sie einige Zeit erhitzt und hierauf abgekühlt wird, unverzüglich vom

Nitrit angegriffen wird und Nitrosonaphtolsulfosäure ausscheidet. Diese Thatsache zeigt, dass beim Erhitzen das Molekül des Disulfocarbonats sich in 2 Mol. Naphtolmonosulfosäure spaltet. Die Lösung von Disulfonaphtylcarbonat reagirt sogleich mit den Diazverbindungen in Gegenwart von Aetzalkalien, deren Carbonaten, Acetaten u. s. w. und liefert dieselben Farbstoffe wie die erhitzte, also Naphtolmonosulfosäure enthaltende Lösung. Demnach scheinen die Diazverbindungen einen sehr stark wirkenden, verseifenden Einfluss auf das Disulfonaphtylcarbonat zu haben. Das technische Verfahren zur Bereitung von Disulfonaphtylcarbonat, Gegenstand der Patentanmeldung, besteht darin, dass man 50 kg Naphtylcarbonat unter gutem Umrühren bei einer Temperatur von $10 - 20^{\circ}$ in 150 kg Schwefelsäuremonohydrat einträgt. Das Carbonat löst sich langsam, nach Verlauf von 12 Std. ist in der Regel die Lösung eine vollständige und damit die Bildung von Disulfonaphtylcarbonat beendigt. Steigt die Temperatur höher als 20° , so beginnt das gebildete Product unter Kohlensäureentwicklung sich zu zersetzen und der verseifte Körper wird weiter sulfonirt, allem Anschein nach zu α -Naphtoldisulfosäure (1. 2. 4). Die Schmelze wird auf etwa 300 kg Eis ausgeleert und zu der Lösung 60 kg Kochsalz gegeben, wodurch das Disulfonaphtylcarbonat sich in feinkrySTALLINISCHER Form nahezu vollständig abscheidet und nun durch Abfiltriren und Abpressen von der stark sauren Lösung getrennt werden kann.

Zur Ueberführung in die Naphtolmonosulfosäure wird die Carbonatdisulfosäure in Wasser gelöst und die Lösung einige Zeit, bis das durch die Kohlensäureentwicklung bedingte Schäumen aufgehört hat, auf $60 - 70^{\circ}$ erhitzt.

Aus der Lösung kann in üblicher Weise das feste Natriumsalz der Naphtolmonosulfosäure erhalten werden (Neutralisiren mit Kalk und Umsetzen mit Soda).

Die fragliche Säure zeigt alle für die Naphtolsulfosäure 1. 4 charakteristischen Reactionen. Durch salpetrige Säure wird sie in ein Nitrosoderivat verwandelt; dieses giebt durch Reduction eine Amidonaphtolsulfosäure, welche identisch ist mit der von de la Harpe und mir ¹⁾ und anderen beschriebenen Amidonaphtolsulfosäure. An der Luft oxydirt sich die Lösung der Amidosäure in Soda und liefert einen violett-schwarzen Farbstoff. Wir hatten diese Säure aus der Naphtolmonosulfosäure dargestellt, welche der Naphtionsäure entspricht, also die Gruppen OH und SO₃H in 1 und 4 hat.

Diese Amidonaphtolsulfosäure geht durch die Behandlung mit Salpetersäure in β -Naphtochinonsulfosäure über, deren gut krystallisirendes Kaliumsalz sich gegen 240° ²⁾ zersetzt; diese letztere liefert ein

¹⁾ Diese Berichte 25, 1400.

²⁾ Böniger, diese Berichte 27, 24 und Berichtigung S. 745.

Anilid, welches in β -Oxy- α -naphtochinon vom Schmelzpunkt 190° umgewandelt werden kann. Die Umwandlung lässt sich vollziehen durch Sieden der alkoholischen, ein wenig Schwefelsäure enthaltenden Lösung nach Zincke¹⁾ oder einfacher und glatter nach einer Methode, welche uns Dr. Böniger in liebenswürdiger Weise mitgeteilt hat und nach welcher man das Anilid mit verdünnter Salzsäure kocht. Endlich liefert unsere Naphtolsulfosäure dieselben Azofarbstoffe wie die auf andere Weise dargestellte Naphtolsulfosäure 1. 4.

641. E. Schunck und L. Marchlewski: Zur Kenntniss des Naphtazarins und über die Bildung der Naphtocyaninsäure.

(Eingegangen am 22. December.)

Das von Roussin²⁾ entdeckte Naphtazarin, welches gegenwärtig als werthvoller Beizenfarbstoff häufig angewandt wird, wurde vor mehreren Jahren von Liebermann³⁾ näher untersucht. Der letzt genannte Forscher kam auf Grund der Analyse des sublimirten Naphtazarins, sowie auch einiger seiner Reactionen zu dem Schluss, dass es ein Dioxynaphtochinon ist. Die Hauptstützen dieser Ansicht sind in Kürze folgende: Naphtazarin liefert mit Zinkstaub destillirt Naphtalin. In alkalischer Lösung mit Zinkstaub reducirt, entfärbt es sich, indem augenscheinlich eine Leukoverbindung gebildet wird, die beim Stehen an der Luft sehr bald wieder zu Naphtalin oxydirt wird. Mit Baryumchlorid liefert es einen in Wasser schwer löslichen blauen Niederschlag von der Zusammensetzung $Ba(C_{10}H_4O_3)_2 \cdot Ba(OH)_2$. Was schliesslich die Vertheilung der Hydroxylgruppen auf die beiden Kerne anbelangt, so wurde aus der Thatsache, dass Naphtazarin bei der Oxydation mit Salpetersäure hauptsächlich Oxalsäure und keine Phtalsäure liefert, geschlossen, dass die Hydroxylgruppen nicht in dem die beiden Carbonylgruppen enthaltenden Kern vorhanden sind.

Durch das Studium der Carminsäure den Naphtochinonderivaten zugeführt, haben wir es unternommen, auch die Natur des Naphtazarins durch genaueres Studium festzustellen. Es war zunächst geboten, die Chinonnatur dieses Körpers an Hand eines der bekannten Ketonreagenzien exact zu beweisen und dann seine sogen. Werthigkeit genau zu bestimmen.

Die Diketonnatur des Naphtazarins erwies sich nun als begründet, da der Körper ein Dioxim liefert. Ausserdem wird sie auch dadurch

1) Diese Berichte 14, 1496.

2) Jahresber. über die Fortschr. d. Chem. 1861, 955.

3) Ann. d. Chem. 162, 330.