

### 369. A. Gallinek: Ueber Amidomethylnaphtimidazol-sulfosäure.

(Eingegangen am 24. Juli.)

Wie Meldola und Streatfield, Journ. Chem. Soc. 51, 691, gezeigt haben, geht Dinitroacet- $\alpha$ -naphtalid durch Reduction in die Anhydrobase  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5 < \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{N} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{CH}_3$ , das  $\alpha_2$ -Amido- $\mu$ -methyl- $\alpha_1\beta_1$ -naphtimidazol, über. Die Base selbst wird als so leicht löslich und zersetzlich beschrieben, dass ihre Abscheidung nicht gelingen wollte. Geht man indess von gründlich, am bequemsten einfach durch anhaltendes Waschen mit Eisessig gereinigtem Dinitroacetnaphtalid aus, so macht ihre Gewinnung weiter keine Schwierigkeiten. Sie ist im reinen Zustande auch in wässriger Lösung ganz stabil und leicht fest und gut krystallisirt auch aus Wasser, in welchem sie in der Kälte schwer löslich ist, zu erhalten. Sehr leicht kann sie aus den Reductionslösungen in Form ihres anserordentlich schwer löslichen, schwefelsauren Salzes isolirt werden. Bei der Behandlung mit Sulfurirungsmitteln, zweckmässig verwendet man hierzu das schwefelsaure Salz, wird das Amidomethylnaphtimidazol in eine Sulfosäure übergeführt, die als neuartige Componente für substantive Azofarbstoffe von Interesse ist.

Base nämlich und Sulfosäure zeigen bei der Kuppelung mit Tetrazoverbindungen in den Nuancen der resultirenden Farbstoffe nicht sowohl den Charakter als Amidonaphtalinverbindungen mit eigentlich nur dem einen Auxochrom, der Amidogruppe, sondern verhalten sich auffallender Weise ganz wie gewisse Amidonaphtolverbindungen. Sie liefern nicht, wie eigentlich zu erwarten stand, im Allgemeinen rothe Töne, sondern die Base selbst giebt ein gesättigtes Schwarz<sup>1)</sup>, die Sulfosäure tiefblaue Nuancen. Es ist dieses Verhalten wohl weniger der Vergrößerung des Moleküls durch den angelagerten Imidazolkern zuzuschreiben, die allein nicht genügen dürfte, eine solche Verschiebung im Tone hervorzubringen, als vielleicht damit zu erklären, dass die gleichfalls salzbildende<sup>2)</sup> Imidgruppe des Imidazolkerns als zweites, der Hydroxylgruppe in den Amidonaphtolverbindungen gleichwerthiges Auxochrom bei der Farbstoffbildung fungirt.

Zur Darstellung der Sulfosäure rührt man 1 Theil gut getrocknetes und gepulvertes schwefelsaures Salz allmählich, anfangs unter Kühlung, in 3—4 Theile rauchender Schwefelsäure von ca. 20 pCt Anhydridgehalt ein; zum Schluss wird einige Zeit im Wasserbade

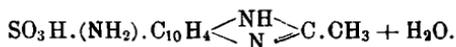
<sup>1)</sup> Vgl. P.-A. des Verf. G. 12397 IV/22a.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 273, 279.

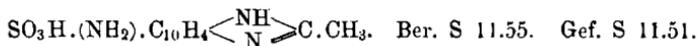
auf ca. 60° erwärmt. Nach vollendeter Sulfurirung wird die Masse auf Eis gegossen und die hierbei sich abscheidende Sulfosäure abfiltrirt, ausgewaschen und gepresst. Zur Reinigung wird die rohe Säure in kalter Sodalösung gelöst, filtrirt und aus der zum Kochen erhitzten Lösung wieder mit Salzsäure ausgefällt.

Man erhält sie so als schwach gelbliches, krystallinisches Pulver, das unter dem Mikroskope ein sehr charakteristisches Bild zeigt: zwillingsartig in Andreaskreuzform sich durchkreuzende, stark gezähnte Spiesse. Sie ist auch in heissem Wasser nur sehr wenig löslich und kann daraus in geringer Menge in mikroskopischen, stark glänzenden, vierseitigen, rhombisch begrenzten Tafeln, bezw. kurzen Prismen krystallisirt erhalten werden. Ein wenig leichter löst sie sich in stark salzsäurehaltigem Wasser und krystallisirt hieraus in Nadeln.

Die Säure enthält Krystallwasser; indess wurden bei der Bestimmung desselben constant um ca. 1 pCt. für den in Betracht kommenden berechneten Gehalt zu hohe Zahlen, bei Säuren verschiedener Operationen, gefunden.



Ber. H<sub>2</sub>O 6.1. Gef. H<sub>2</sub>O 7.09, 7.05, 7.19, 6.96, 6.96.



Von den Salzen der Säure zeigt das Calciumsalz ein charakteristisches Verhalten in seinen Lösungen in Wasser. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus der Lösung in viel Wasser beim Erkalten in gelblichen Conglomeraten seidenglänzender Nadelchen aus. In dieser Form löst es sich zunächst sehr leicht in wenig Wasser beim Erwärmen auf. Die klare Lösung trübt sich indess beim beginnenden Kochen und scheidet das Salz in derberen, glänzenden Nadeln einer schwerer löslichen, wahrscheinlich wasserärmeren Modification zum Theil wieder aus, die erst auf weiteren Zusatz von viel heissem Wasser wieder in Lösung gehen, oder, wenn man erkalten und einige Zeit stehen lässt, in Berührung mit dem in der anderen, leicht löslichen Modification auskrystallisirenden Reste des Salzes wieder in diese übergehen. Das Natriumsalz ist sehr leicht in Wasser löslich; durch Kochsalz wird es aus der Lösung in mikroskopischen, haarfeinen Nadeln abgeschieden. Das Baryumsalz stellt kleine, weisse Würzchen dar, das Ammoniumsalz ein weisses, krystallinisches Pulver; beide sind sehr schwer lösliche Salze.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Sulfosäure entsteht die schwer lösliche, gelb gefärbte Diazoverbindung, die durch Verkochen mit verdünnter Schwefelsäure in eine Oxysulfo-

säure übergeführt wird. Letztere liefert ebenfalls bei der Combination mit Tetrazoverbindungen blaue Farbstoffe.

Auch aus dem durch Reduction des Benzoyldinitro- $\alpha$ -naphthalids zu erhaltenden  $\mu$ -Phenylhomologen der Meldola-Streatfield'schen Base wird durch Sulfuriren eine Sulfosäure gewonnen, die blaue Farbstoffe giebt. Die Vereinigung der Säuren mit den Tetrazoverbindungen geht leicht und glatt von Statten.

Ueber die Stellung der Sulfogruppe in der Amidomethylnaphthimidazolsulfosäure müssten noch weitere Versuche entscheiden. Vermuthlich befindet sie sich in  $\beta_4$  oder  $\beta_3$ ,  $H_2N$  in  $\alpha_2$ . Die Säure wäre dann zu vergleichen mit der bei der Reduction der Dinitroacetyl- $\alpha_1$ -naphthylamin- $\beta_4$ -sulfosäure des D. R.-P. 87619 zu erhaltenden Säure oder müsste mit einer der Säuren identisch sein, die aus der  $\alpha_1\beta_1$ -Naphthylendiamin- $\beta_4$ -, bezw. - $\beta_3$ -Sulfosäure durch Behandlung mit Eisessig<sup>1)</sup>, Nitrirung und Reduction, oder aus den Monoacetyl- $\alpha_1\alpha_2$ -diamidosulfosäuren der D. R.-P. 66354 und 74177 durch Acetylierung, Nitrirung, Reduction etc., oder Combination mit Diazoverbindungen, Reduction der gebildeten Farbstoffe, Einwirkung von Eisessig etc. darzustellen sind.

Die vorstehenden Versuche wurden bereits vor längerer Zeit im technologischen Institute der Universität Berlin (Director: Hr. Geheimer Regierungsrath Prof. Wichelhaus) ausgeführt.

### 370. Dimitter W. Gerilowski: Ueber Syn-Diazotate aus *p*-Bromdiazobenzol-*o*-sulfonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Fürstlichen Militär-Schule zu Sofia, Bulgarien.]

(Eingegangen am 24. Juli.)

Trotz der Fortschritte, welche die Diazochemie in der letzten Zeit gemacht hat, kennt man nur wenige reine, feste, normale oder Syn-Diazotate. Ja, ihre Zahl beschränkt sich auf die von mir vor vier Jahren isolirten Syn-Diazotate aus Diazosulfanilsäure und Diazobenzolorthosulfonsäure<sup>2)</sup>. Inzwischen habe ich das Studium der Diazoverbindungen aus halogenisirten Anilinsulfonsäuren in Angriff genommen und berichte hiermit über die Syn-Diazotate aus *p*-Bromdiazobenzol-*o*-sulfonsäure, sowie über die stereoisomeren Anti-Diazotate.

<sup>1)</sup> D. R.-P. 57942.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2002; 29, 1075.