

110. Arnold Reißert: Über eine Klasse neuer Schwefel und Stickstoff enthaltender Küpenfarbstoffe.

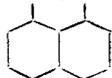
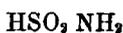
[Aus d. Marburger Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. Februar 1922.)

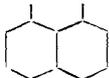
Im Jahre 1893 veröffentlichten H. Erdmann und Süvern¹⁾ eine eingehende Untersuchung über die Sulfonsäuren des α -Nitro-naphthalins. Sie stellten die Chloride einiger Nitro-naphthalin-sulfonsäuren und aus diesen die Nitro-naphthalin-sulfinsäuren her. Von besonderem Interesse ist unter den letztgenannten Verbindungen die 1.8-Nitro-naphthalin-sulfinsäure wegen einer Farb-reaktion, welche die genannten Autoren folgendermaßen schildern²⁾: »Löst man ein Körnchen des betreffenden Salzes (der Nitro-naphthalin-sulfinsäure) in Wasser, setzt etwas Zinkstaub und zwei Tropfen einer 30-proz. Kaliumsulfit-Lösung zu und kocht, so erhält man nach dem Filtrieren eine klare, schwachgelbe Lösung. Gibt man zu dieser Lösung in der Kälte verd. Salzsäure, so wird die Flüssigkeit wasserhell; aber beim Erwärmen färbt sie sich dunkel, und nach kurzer Zeit geht die Farbe durch grün in ein prachtvolles Blau über.« Beim Erkalten setzen sich blaue Flocken des Farbstoffes ab.

Diese Reaktion habe ich einem eingehenderen Studium unterzogen und dabei die im Folgenden geschilderten Beobachtungen gemacht: Wenn man den blauen Farbstoff nach dem von Erdmann und Süvern angegebenen Verfahren durch Reduktion der 1.8-Nitro-naphthalin-sulfinsäure unter Mitwirkung von Zinkstaub darstellt, so ist das Produkt stets zinkhaltig, und es gelang nur schwer, das Zink daraus zu entfernen. Ferner ist es bei diesem Verfahren nicht gelungen, ein Zwischenprodukt zu gewinnen, welches über den Verlauf der Reaktion hätte Aufklärung geben können.

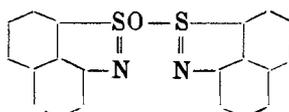
Nach einer Reihe ungünstig verlaufener Versuche wurde in der Reduktion der Nitro-sulfinsäure mit Eisenoxydul und Alkali in der Kälte ein geeignetes Mittel gefunden, um zunächst die 1.8-Naphthylamin-sulfinsäure (I.) zu gewinnen. Diese Verbindung ist als das Vorprodukt des blauen Farbstoffes anzusehen, denn wenn man sie mit verd. Mineralsäure kocht, so geht sie in diesen über. Die Umwandlung der Amino-sulfinsäure in den Farbstoff verläuft aber wiederum in mehreren Phasen. Wenn man nämlich die wäßrige Lösung der



I.



II.



III.

¹⁾ A. 275, 230 [1893].

²⁾ A. 275, 309 [1893].

Aminosäure nur mit soviel Salzsäure versetzt, daß Kongopapier eben gebläut wird, und dann auf dem Wasserbad erwärmt oder längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt, so bildet sich nur wenig einer blaugrünen Masse, und das Hauptprodukt ist ein neuer farbloser Körper, der in Soda unlöslich, in Natronlauge löslich ist und dessen Bildungsweise der Gleichung entspricht:



Die neue Verbindung ist also ein Anhydroprodukt der Aminosulfinsäure und steht zu dieser Säure in demselben Verhältnis wie das Naphthsultam zur 1.8-Naphthylamin-sulfonsäure. Ich bezeichne den Körper wegen dieser Analogie als Naphthothiam (II).

Wird das Naphthothiam mit verd. Mineralsäuren gekocht, so entsteht der blaue Farbstoff in großer Reinheit und quantitativer Ausbeute als eine prächtig kupferglänzende, krystallinische, blaue Masse. Dabei wird aus 2 Mol. Thiam 1 Mol. Wasser abgespalten:



Man könnte daran denken, die Wasserabspaltung aus 2 Mol. Naphthothiam in der Weise zu deuten, daß man die Bildung eines Doppelmoleküls der Formel III. annimmt; dann würde dem Farbstoff eine an den Indigo erinnernde Struktur zukommen. Es muß indessen hervorgehoben werden, daß es nicht gelungen ist, diese Formel durch entsprechende Versuche zu stützen. Namentlich führte die Oxydation nicht zu einer Aufspaltung des Moleküls unter Bildung einfacherer, definierbarer Produkte, wie man es wohl bei Annahme der obigen Formel erwarten sollte.

Es erscheint auch nicht ausgeschlossen, daß als farbgebendes Moment in erster Linie das Vorliegen eines ringförmig geschlossenen Periderivats des Naphthalins anzusehen ist. Sachs¹⁾ hat in seiner schönen Arbeit über Ringschluß in Peristellung der Naphthalin-Reihe darauf hingewiesen, daß bei allen ringförmig geschlossenen Periderivaten mit Doppelbindung Farbe auftritt.

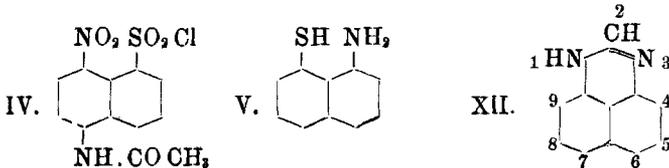
Die von Erdmann und Süvern erwähnte Grünfärbung läßt sich auch hier beobachten. Sie rührt von einem im Gegensatz zu dem blauen Farbstoff in Alkali löslichen blaugrünen Körper her, der jedoch nicht in reinem Zustand isoliert werden konnte.

Der neue Farbstoff, den ich als Naphthothiamblau bezeichne, zeigt ähnliche Lösungsverhältnisse und ähnliches Aussehen wie der Indigo. Er läßt sich wie dieser, aber nicht so leicht, durch vorsichtiges Erwärmen mit Hydrosulfit und Alkali in eine braungelbe Küpe verwandeln, aus welcher Wolle und in geringerem Grade auch Baumwolle in trüben blauen Tönen angefärbt werden.

¹⁾ A. 365, 80 [1909].

Zur weiteren Stütze der oben angegebenen Bruttoformel des Farbstoffs wurde versucht, von substituierten 1.8-Amino-sulfinsäuren der Naphthalin-Reihe aus zu seinen Substitutionsprodukten zu gelangen. Bisher wurde in dieser Richtung nur in einem Falle ein Erfolg erzielt. Es wurde, ausgehend von dem Natriumsalz der Laurentschen Naphthylamin-sulfonsäure, das Salz der 1.5-Acetamino-naphthalin-sulfonsäure dargestellt, dieses in das Chlorid verwandelt und letzteres nitriert. Hierbei scheint die Nitrogruppe nur in die Peristellung zur Sulfochloridgruppe einzutreten, was mit der Tatsache übereinstimmt, daß bei der Nitrierung von α -Naphthalin-sulfochlorid nur die beiden heteronuclealen Nitro-sulfochloride 1.8 und 1.5 entstehen.

Die so erhaltene Verbindung IV. wurde dann in derselben Weise



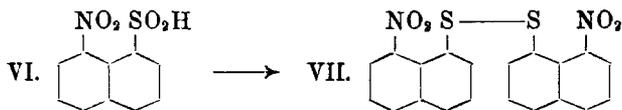
wie das nicht acetamidierte Sulfochlorid in die entsprechende Sulfinsäure verwandelt und diese mit Eisenoxydul reduziert. Die dabei entstehende leichtlösliche Amino-sulfinsäure wurde nicht abgeschieden, sondern ihre Lösung direkt mit Salzsäure gekocht, wobei unter Abspaltung der Acetylgruppen ein dem Naphthothiamblau sehr ähnlicher Farbstoff von der Formel $C_{20}H_{14}N_4S_2O$ entstand, der als Diamino-naphthothiamblau anzusprechen ist.

Um zu untersuchen, ob das im Naphthothiamblau enthaltene Sauerstoffatom für die Farbstoffnatur der Verbindung unerlässlich ist, wurde versucht, eine entsprechende sauerstoff-freie Verbindung durch Oxydation des 1.8-Amino-naphthylmercaptans (V.) herzustellen. Zur Gewinnung dieses Mercaptans wurde die 1.8-Naphthylamin-sulfinsäure mit Zinnchlorür reduziert. Sowohl das Mercaptan als auch das daraus sehr leicht entstehende Disulfid werden bei Gegenwart von alkoholischem Alkali durch Luft zu einem blauen, dem Naphthothiamblau zum Verwechseln ähnlichen Farbstoff oxydiert.

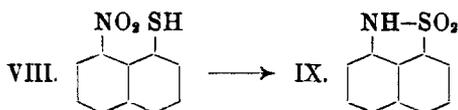
Die analytischen Werte deuten darauf hin, daß in diesem Körper der sauerstoff-freie Farbstoff $C_{20}H_{12}N_4S_2$ vorliegt; doch gelang es infolge der schwierigen Reinigung des Farbstoffes nicht, zu genau stimmenden Werten zu gelangen, so daß die Analysenzahlen einen sicheren Anhalt nicht gewähren.

Da die Darstellung des Amino-mercaptans nach dem oben erwähnten Verfahren namentlich anfangs einige Schwierigkeiten bereitete,

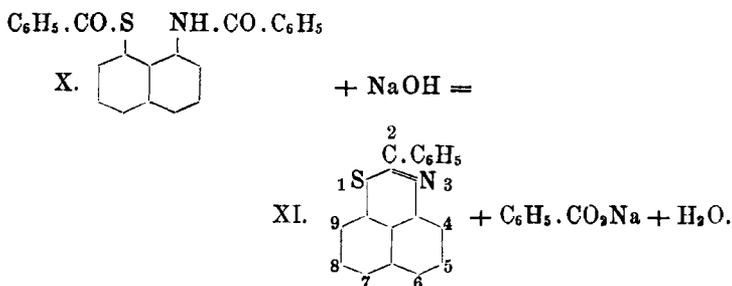
wurde versucht, es nach der schönen Methode von Fries und Schürmann¹⁾ zu gewinnen. In der Tat läßt sich die 1.8-Nitro-naphthalin-sulfinsäure (VI.) durch Bromwasserstoff und Eisessig recht glatt zu dem entsprechenden Disulfid (VII.) reduzieren:



Diese Verbindung setzte infolge ihrer Schwerlöslichkeit der sauren Reduktion der Nitrogruppe großen Widerstand entgegen; es wurde daher versucht, zunächst durch Behandeln mit Alkali und Traubenzucker das Nitro-mercaptan (VIII.) zu gewinnen. Hierbei entstand jedoch infolge einer merkwürdigen Wanderung des Sauerstoffs vom Stickstoff zum Schwefel an Stelle des erwarteten Körpers das damit isomere Naphthsultam (IX.):



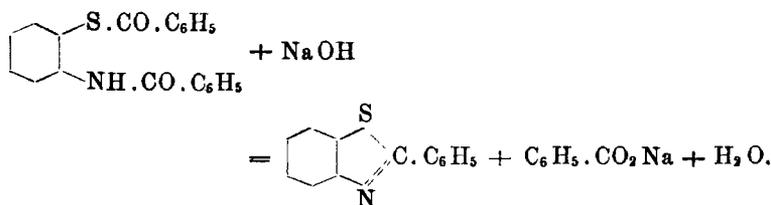
Endlich sei hier noch eine Verbindung (XI.) erwähnt, welche entsteht, wenn man das Dibenzoylderivat (X.) des Amino-mercaptans mit alkoholischer Natronlauge erhitzt. Die Reaktion entspricht der Gleichung:



Die Reaktion ist also vollkommen analog derjenigen, welche ich²⁾ bei der Einwirkung von Alkali auf das Dibenzoyl-*o*-aminothiophenol beobachten konnte. Die Periverbindung des Naphthalins schließt sich in ihrem Verhalten der Orthoverbindung des Benzols an:

¹⁾ B. 47, 1195 [1914].

²⁾ B. 38, 3431 [1905].



Ich bezeichne die neue Verbindung (XI.) entsprechend der von Sachs¹⁾ gewählten Bezeichnung für die ähnlich konstituierte Verbindung aus *peri*-Naphthylendiamin — das Perimidin (XII.) — als 2-Phenyl-perithiazin.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von 1.8-Nitro-naphthalinsulfochlorid.

Die Nitrierung des α -Naphthalin-sulfochlorids wurde ganz nach der von Erdmann und Süvern²⁾ angegebenen Methode vorgenommen; dagegen konnte die Aufarbeitung des Gemisches von 1.5- und 1.8-Nitro-sulfochlorid gegenüber dem von den genannten Autoren angegebenen Verfahren wesentlich vereinfacht werden.

Das durch Eiswasser ausgefällte Nitroprodukt, welches stets noch etwas klebrig ist, wird zunächst mit Wasser gut ausgewaschen und darauf mit kleinen Mengen Äther verrieben, wobei es zu einem krystallinischen Pulver zerfällt. Man saugt ab, wäscht mit Äther nach, bis dieser annähernd klar abläuft, behandelt darauf in derselben Weise mit Alkohol, wäscht damit, bis der Wasch-Alkohol ganz klar abläuft, und entfernt den Rest des Alkohols durch Nachwaschen mit Äther. Nach dem Trocknen im Exsiccator über Natronkalk werden aus 200 g Sulfochlorid 150 g des Gemisches von reinem 1.5- und 1.8-Nitro-sulfochlorid erhalten. Zur Trennung der Isomeren wird das Gemisch mit der 3-fachen Menge Benzol vorsichtig bis zur Lösung erwärmt; beim Erkalten krystallisiert dann das 1.8-Nitrochlorid in sternförmig vereinigten Spießen vom Schmp. 161—162° fast vollständig aus. Eine etwa noch anhaftende Gelbfärbung läßt sich durch Waschen mit wenig Alkohol leicht beseitigen. Durch Verdunsten der Benzol-Mutterlauge wird das 1.5-Nitrochlorid gewonnen. An der 1.8-Verbindung erhält man so 50 g oder 25% vom angewandten Naphthalin-sulfochlorid.

1.8-Nitro-naphthalin-sulfinsäure (VI.).

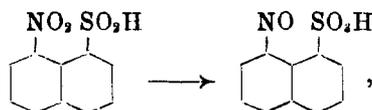
Diese Verbindung ist von Erdmann und Süvern nicht in freiem Zustande hergestellt worden; sie haben nur eine Reihe ihrer Salze beschrieben. Die freie Säure gewinnt man leicht in etwa 90-proz. Ausbeute, indem man 10 g Nitro-sulfochlorid und 6.7 g Natriumbicar-

¹⁾ A 365, 67 [1909].

²⁾ l. c. S. 235.

bonat, beide fein gepulvert, in eine kalte Lösung von 11 g (ber. 9.3 g) kristallisierten Natriumsulfits in 50 ccm Wasser einträgt und langsam auf 40° erwärmt. Unter gleichmäßiger Kohlensäure-Entwicklung und Gelbfärbung geht dann die Reaktion vor sich. Wenn der größte Teil des Chlorids gelöst ist, wird auf 50° erwärmt, bis alles bis auf geringe Spuren eines Nebenproduktes gelöst ist, filtriert und die Säure mit starker Salzsäure ausgefällt. Da die Sulfinsäure in Wasser ziemlich löslich, in Salzsäure dagegen schwer löslich ist, muß so lange Säure zugesetzt werden, als noch etwas ausfällt. Das Auswaschen muß gleichfalls mit Salzsäure vorgenommen werden.

Zur vollkommener Reinigung kann die Säure mit Calciumcarbonat und Wasser unter Zusatz von Tierkohle gekocht und wieder ausgefällt werden. Man erhält sie dann in kleinen, farblosen Kryställchen, die beim Reiben stark elektrisch werden. Am Licht färben sie sich bräunlich. Die Säure verpufft, im Capillarrohr erhitzt, unter Kohleabscheidung bei 110°. Wie schon Erdmann und Süvern angeben, zeigt sie die Liebermannsche Reaktion. Da die Säure schon durch Lösen in konz. Schwefelsäure allein zersetzt wird, ist es wahrscheinlich, daß hierbei eine Umlagerung in die isomere Nitroso-sulfonsäure erfolgt:



und daß die Liebermannsche Reaktion erst als Folge dieser Isomerisierung eintritt.

1.5-Nitro-naphthalin-sulfinsäure.

Da diese Säure bisher nicht beschrieben wurde, habe ich sie aus dem 1.5-Nitro-sulfochlorid durch Reduktion mit Natriumsulfit hergestellt. Man verfährt hierbei genau wie für die 1.8-Verbindung angegeben wurde, nur muß man wegen der etwas schwereren Reduzierbarkeit dieses Chlorids die Temperatur während der Reaktion auf 50–60° halten und zum Schluß auf 90° steigern. Die heiß filtrierte Lösung scheidet beim Erkalten das schwer lösliche Natriumsalz der Sulfinsäure in glänzenden, gelben Blättchen ab, die beim Umkrystallisieren aus Wasser in glänzenden, gelben, gut ausgebildeten Rhomben erhalten werden. Auch das Calciumsalz der Säure ist im Gegensatz zu dem der 1.8-Säure schwer löslich.

Beim Versetzen der Natriumsalz-Lösung mit Salzsäure scheidet sich die freie Säure in Gestalt farbloser Kryställchen aus, welche bei 140° schmelzen und weit beständiger sind als die 1.8-Säure.

0.1487 g Sbst.: 0.1468 g BaSO₄.

C₁₀H₇O₄NS. Ber. S 13.52. Gef. S 13.56.

1.8-Naphthylamin-sulfinsäure (I).

Um die Nitro-sulfinsäure unter Schonung der Sulfinsäure-Gruppe, welche bekanntlich gleichfalls leicht reduzierbar ist, in die entsprechende Amino-sulfinsäure überzuführen, mußte ein gelinde und möglichst schon in der Kälte wirkendes Mittel angewendet werden. Nach mehrfachen weniger gut verlaufenen Versuchen wurde in der Verwendung von Eisenoxydul bei Gegenwart von etwas überschüssiger Natronlauge, um die Säure in Lösung zu halten, ein sehr geeignetes Verfahren aufgefunden. Man arbeitet zweckmäßig folgendermaßen:

Die Lösung, welche man erhält, wenn man 20 g 1.8-Nitro-sulfochlorid mit Natriumsulfit und Natriumbicarbonat erwärmt, oder die daraus abgeschiedene und wieder in Natronlauge gelöste Sulfinsäure wird mit 500 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Natronlauge versetzt und unter Wasserkühlung eine Lösung von 140 g Eisenvitriol in 400 ccm Wasser zulaufen gelassen, wobei fast momentane Oxydation des Oxyduls stattfindet. Falls die Lösung nicht stark alkalisch reagiert, setzt man noch etwas Natronlauge zu, um zu vermeiden, daß ein Teil der Aminosäure als Eisensalz im Niederschlag bleibt, erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbad, um das Eisenoxyd besser filtrierbar zu machen, und saugt ab.

Durch Zusatz von Salzsäure bis zur sauren Reaktion gegen Kongo gewinnt man die Amino-sulfinsäure in kleinen, schwach grau gefärbten, sandigen Kryställchen, welche bei 143° unter Aufschäumen schmelzen. Die Ausbeute beträgt etwa die Hälfte des angewandten Chlorids oder $\frac{1}{2}$ der theoretisch berechneten Menge.

Zur weiteren Reinigung kann die Säure durch Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser unter Zusatz von Tierkohle in das leicht lösliche Calciumsalz verwandelt und aus dessen Lösung durch vorsichtigen Säurezusatz gefällt werden.

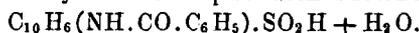
0.1400 g Sbst.: 0.2957 g CO₂, 0.0558 g H₂O. — 0.1522 g Sbst.: 0.1723 g BaSO₄.

C₁₀H₉O₂NS. Ber. C 57.93, H 4.38, S 15.48.

Gef. » 57.60, » 4.45, » 15.54.

Charakteristisch für die Säure ist ihr leichter Übergang in den blauen Farbstoff. So erhält man diesen beim Lösen der Aminosäure in Wasser, worin sie in der Hitze reichlich löslich ist, durch Zusatz von etwas Salzsäure und Aufkochen, ferner beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid. Beim Übergießen mit Schwefelsäure entsteht sofort die grüne Lösung des Farbstoffes, aus der dieser durch Wasser ausgefällt wird.

1.8-Benzoylamino-naphthalin-sulfinsäure,



2 g Amino-sulfinsäure oder 1.8 g des unten beschriebenen Thiams werden in 15 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Natronlauge gelöst und unter Schütteln

tropfenweise mit 1.5 g Benzoylchlorid versetzt. Hierbei bleibt auch bei Anwendung des Thiams alles in Lösung. Man fällt mit Salzsäure aus, löst den voluminösen weißen Niederschlag in Soda, kocht die stark verdünnte Lösung mit Tierkohle und versetzt mit Salzsäure, bis eben Kongo-Reaktion eintritt. Bald krystallisiert die neue Verbindung in rein weißen, sehr voluminösen Nadelchen von lebhaftem Seidenglanz aus. Durch rasches Lösen in kochendem Alkohol und Fällen mit heißem Wasser läßt sich die Verbindung umkrystallisieren, bei längerem Kochen tritt jedoch Blaufärbung ein. Sie löst sich in kalter Sodalösung unter Kohlensäure-Entwicklung, ist also eine Säure. Bei 126—127° schmilzt sie zu einer dunklen Flüssigkeit.

Die Substanz enthält 1 Mol. Krystallwasser, das aber nicht direkt bestimmt werden konnte, da sie sich beim Erhitzen allmählich unter Blaufärbung zersetzt.

0.1380 g Sbst.: 0.3134 g CO₂, 0.0610 g H₂O.

C₁₇H₁₅O₄NS. Ber. C 61.97, H 4.59.

Gef. » 61.94, » 4.95.

Naphthothiam (II).

Die Anhydrierung der 1.8-Naphthylamin-sulfinsäure zum Thiam verläuft stets unter gleichzeitiger Bildung des blaugrünen Farbstoff-Vorprodukts oder des Farbstoffes selbst. Am besten verfährt man so, daß man eine wäßrige Lösung der Amino-säure, z. B. die bei ihrer Darstellung abfallende Mutterlauge, die mit so viel Salzsäure versetzt ist, daß sie Kongo-Papier eben bläut, 1 Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Man erhält dann eine trübe, grünliche Lösung, in der sich etwas angefärbte Krystalle des Thiams abgeschieden haben. Lösung und Niederschlag werden erschöpfend ausgeäthert, die violette ätherische Lösung durch Schütteln mit Tierkohle entfärbt und der Äther-Rückstand aus wenig verd. Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert oder in Natronlauge gelöst, die Lösung in der Wärme mit Tierkohle behandelt, bis sie rein gelb ist, mit Salzsäure versetzt, bis eben noch alles in Lösung bleibt, und mit Kohlensäure ausgefällt.

Das Thiam bildet fast farblose, büschelförmig angeordnete, weiche Nadeln; es löst sich reichlich in heißem Wasser, leichter in verd. Alkohol, nicht sehr leicht in Äther; beim Erhitzen im Capillarrohr geht es bei 153—155° in den blauen Farbstoff über, ebenso beim Kochen mit verd. Mineralsäuren. Beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure entsteht sofort die grüne Farbstoff-Lösung. In Soda ist die Verbindung im Gegensatz zum Naphthosultam unlöslich, dagegen löst

sie sich in Natronlauge ebenso wie das Sultam mit gelber Farbe. Die Ringbindung zwischen Schwefel und Stickstoff ist recht fest; sie wird z. B. beim Aufkochen der alkalischen Lösung nicht gesprengt, sondern beim Ansäuern wird das Thiam unverändert zurückgewonnen. Bei der Benzoylierung in alkalischer Lösung tritt jedoch Aufspaltung des Ringes unter Bildung von Benzoylamino-naphthalin-sulfinsäure ein (s. o.).

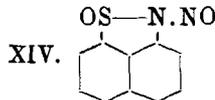
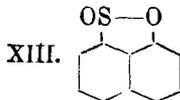
0.2052 g Sbst.: 0.4788 g CO₂, 0.0702 g H₂O. — 0.3263 g Sbst.: 20.4 ccm N (14°, 743 mm). — 0.1036 g Sbst.: 0.1317 g BaSO₄.

C₁₀H₇O₂NS. Ber. C 63.45, H 3.73, N 7.41, S 16.96.

Gef. » 63.64, » 3.82, » 7.27, » 17.45.

Nitroso-naphthothiam, C₁₀H₆(N.NO)SO.

Um das dem Naphthothiam entsprechende Thion der Formel XIII.



zu gewinnen, wurde die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amino-sulfinsäure studiert. Hierbei wurde eine Verbindung erhalten, welche ihrer Zusammensetzung nach dem Anhydrid der der Amino-Verbindung entsprechenden Diazo-sulfinsäure entsprach; doch wies ihr Verhalten, vor allem ihre Beständigkeit gegen kochendes Wasser und Alkohol, darauf hin, daß ihr eine andere Konstitution zukommen müsse. Eine Aufklärung dieses Verhaltens ergab sich aus der Beobachtung, daß dieselbe Verbindung wie aus der Amino-säure auch aus ihrem Anhydrid, dem Naphthothiam, bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht. Es liegt keine Diazoverbindung, sondern das Nitrosoderivat des Thiams (XIV.) vor.

Darstellung aus der Amino-säure: 4 g 1.8-Naphthylamin-sulfinsäure werden in Soda gelöst, die Lösung so weit verdünnt, daß nichts beim Ansäuern ausfällt, und nun zuerst Salzsäure bis zum Eintritt saurer Reaktion gegen Kongo und dann noch 25 ccm ²/₁-n. Salzsäure zugesetzt. Die mit Eis gekühlte Lösung wird mit 1.4 g Nitrit am Rührwerk versetzt, wobei sich das Reaktionsprodukt in gelben Flocken fast vollständig abscheidet.

Aus dem Thiam: Eine stark verdünnte, alkalische Lösung des Thiams wird mit der 1 Mol.-Gew. entsprechenden Menge Nitrit versetzt und vorsichtig mit Salzsäure angesäuert. Dabei scheidet sich das Produkt aus.

Die neue Verbindung wird mehrmals aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert; sie bildet orangegelbe, glitzernde Spieße, die bei 180° unter Aufschäumen schmelzen. In kalter Natronlauge ist das Produkt unlöslich, in der Wärme löst es sich unter Zersetzung auf, und beim Ansäuern erhält man nur stark verunreinigte, schmutzig

gefärbte Produkte zurück. Kochen mit Wasser läßt das Nitroso-
produkt unverändert.

0.1740 g Sbst.: 0.3519 g CO₂, 0.0459 g H₂O. — 0.2428 g Sbst.: 26.6 ccm
N (19°, 750 mm). — 0.1052 g Sbst.: 0.1178 g BaSO₄.

C₁₀H₆O₂N₂S. Ber. C 55.01, H 2.77, N 12.84, S 15.27.

Gef. » 55.16, » 2.95, » 12.64, » 14.70.

Naphthothiamblau, C₂₀H₁₂ON₂S₂.

Versetzt man eine wäßrige Lösung der 1.8-Naphthylamin-sulfinsäure oder des Naphthothiams mit Salzsäure und erwärmt auf dem siedenden Wasserbad, so beobachtet man eine grünliche, allmählich in blau übergehende Färbung, und nach einiger Zeit scheidet sich der Farbstoff in prächtig kupferglänzenden, kleinen Kryställchen aus. Die Reaktion ist beendet, wenn eine abfiltrierte und mit noch etwas Salzsäure versetzte Probe beim Kochen keinen Farbstoff mehr abscheidet. Der neue Farbstoff ist in den meisten Lösungsmitteln nur sehr wenig löslich. In siedendem Eisessig löst er sich etwas mit kirschroter Farbe, in Anilin ziemlich reichlich, aber ohne beim Erkalten auszukrystallisieren. Durch Kochen mit Nitro-benzol scheint er in ein noch schwerer lösliches Oxydationsprodukt überzugehen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schön smaragdgrün gefärbt.

Aus der mit Hydrosulfit und Alkali hergestellten Küpe wird Wolle in einem trüben, violettstichigen Blau angefärbt; die Färbung auf Baumwolle ist reiner, doch ist die Aufnahmefähigkeit der Faser nur gering. Der aus der Küpe durch Luft abgeschiedene Farbstoff zeigt dieselbe Zusammensetzung wie der ursprüngliche.

0.1345 g Sbst.: 0.3284 g CO₂, 0.0422 g H₂O. — 0.1412 g Sbst.: 0.3444 g
CO₂, 0.0445 g H₂O. — 0.1109 g Sbst.: 0.2700 g CO₂, 0.0354 g H₂O. — 0.1625 g
Sbst.: 10 ccm N (18°, 750 mm). — 0.1330 g Sbst.: 0.1748 g BaSO₄. —
0.1411 g Sbst.: 0.1796 g BaSO₄. — 0.1324 g Sbst.: 0.1711 g BaSO₄.

C₂₀H₁₂ON₂S₂.

Ber. C 66.62, H 3.36, N 7.78, S 17.80.

Gef. » 66.59, 66.52, 66.40, » 3.50, 3.52, 3.56, » 7.12¹⁾, » 18.05, 17.48, 17.74.

Es wurde versucht, durch Oxydation des Farbstoffes mit Salpetersäure und Chromsäure weitere Aufschlüsse über seine Konstitution zu gewinnen, doch konnten hierbei nur dunkelgefärbte, amorphe, zur weiteren Untersuchung ungeeignete Massen erhalten werden.

1.1'-Dinitro-8.8'-dinaphthylidisulfid (VII).

Zur Darstellung des Disulfids nach dem Verfahren von Fries und Schürmann (l. c.) werden 5.3 g 1.8-Nitro-naphthalin-sulfinsäure

¹⁾ Infolge der äußerst schweren Verbrennbarkeit des Farbstoffes fielen die Stickstoff-Bestimmungen stets etwas zu niedrig aus.

mit 15 ccm Eisessig übergossen und 10 ccm einer 40-proz. Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig zugesetzt. Beim Verreiben geht die Sulfinsäure allmählich in eine gelbe, krystallinische Masse über, welche das Disulfid darstellt. In der Mutterlauge befindet sich eine zweite, bromhaltige Substanz. Leitet man während der Reaktion schweflige Säure durch die Flüssigkeit, so wird die Bildung des Bromprodukts ganz vermieden, und man erhält das Disulfid in quantitativer Ausbeute.

Bei mehrmaligem Auskochen mit Alkohol wird die Verbindung farblos, am Licht färbt sie sich oberflächlich gelb. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie so gut wie unlöslich, in konz. Schwefelsäure löst sie sich mit braunroter Farbe, welche auf Zusatz von Phenol in gelblichgrün übergeht. Sie schmilzt bei 214°.

Wegen seiner großen Schwerlöslichkeit konnte das Disulfid nicht durch in der Kälte wirkende Mittel reduziert werden. Kocht man es mit Zinkstaub und Eisessig, so erhält man die Zinkverbindung des weiter unten beschriebenen Amino-*n*-ercaptans. Bei dem Versuch, durch Erwärmen des Körpers mit alkoholischem Alkali und Traubenzucker zu dem Nitro-mercaptan zu gelangen, wurde an dessen Stelle das bekannte Naphthsultam erhalten. Dieselbe Verbindung wird in guter Ausbeute gebildet, wenn man das Disulfid mit alkoholischer Natronlauge allein erwärmt.

0.2005 g Sbst.: 0.4296 g CO₂, 0.0568 g H₂O.

C₂₀H₁₃O₄N₂S₂. Ber. C 58.80, H 2.97.

Gef. > 58.44, > 3.16.

1.8-Amino-naphthylmercaptan (V.).

Zur Darstellung dieser Verbindung eignet sich am besten das folgende Verfahren: 20 g 1.8-Naphthylamin-sulfinsäure werden in 250 ccm Alkohol suspendiert und mit 120 ccm einer Lösung von Zinnchlorür in konz. Salzsäure versetzt, welche im Liter 2 Mol.-Gew. SnCl₂ enthält. Hierbei muß alles in Lösung gehen; ist das nicht der Fall, so sind weitere Mengen Alkohol zuzusetzen, da das nicht in Lösung Gegangene bei dem Erhitzen grüne, amorphe Massen bildet und so für die Mercaptan-Gewinnung verloren geht. Die gelbbraune Lösung wird nun eine Zeitlang gekocht, wobei sie anfangs dunkler und dann wieder hell wird. Die filtrierte Lösung scheidet beim Erkalten einen Teil der entstandenen Zinn-Doppelverbindung des Amino-mercaptans in schönen, schweren, orangegelben Kryställchen aus, während der Rest durch Wasser in Flocken gefällt wird, die beim Stehen gleichfalls krystallin werden.

Zur Gewinnung des freien Mercaptans verfährt man folgendermaßen: In eine weithalsige Flasche, die mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist, bringt man 200 ccm ²/₁-n. Natronlauge und verdrängt die Luft über der Flüssigkeit durch Leuchtgas. Darauf

läßt man 20 g Zinndoppelsalz, die mit etwas Wasser angeschlämmt sind, durch ein bis auf den Boden des Gefäßes reichendes Trichterrohr einfließen und bringt das Salz durch Umschwenken oder weiteres Einleiten von Gas in Lösung. Diese Vorsichtsmaßregeln sind notwendig, weil sich das Mercaptan in alkalischer Lösung leicht durch den Luft-Sauerstoff oxydiert. In die Lösung wird nun Schwefelwasserstoff bis zur völligen Ausfällung des Mercaptans eingeleitet, filtriert und das Mercaptan in verd. Salzsäure gelöst. Die nötigenfalls filtrierte, hellgelbe Lösung des Mercaptans versetzt man mit Natriumacetat-Lösung, wodurch die freie Verbindung in schwach gelb gefärbten Nadelchen sehr rein ausgeschieden wird.

Die neue Verbindung oxydiert sich sehr leicht zum entsprechenden Disulfid, weshalb auf eine Analyse verzichtet wurde. Charakteristisch für das Mercaptan ist folgende Reaktion: Wenn man eine Probe in Salzsäure löst und etwas Eisenchlorid zusetzt, so scheidet sich ein hell gelbliches, krystallinisches Salz aus, das schwerlösliche Salz des Disulfids. Übergießt man dieses mit Wasser, so dissoziiert es und geht in das tief gelb gefärbte freie Disulfid über.

N,S-Dibenzoyl-1.8-Amino-naphthylmercaptan (X).

Das zweifach benzoylierte Mercaptan läßt sich am bequemsten aus dem Zinndoppelsalz des Mercaptans gewinnen, indem man dieses unter möglichstem Luft-Ausschluß in der 10-fachen Menge $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge löst und 0.6 Gewichtsteile Benzoylchlorid unter Schütteln tropfenweise zusetzt. Die ausgeschiedene Verbindung ist gewöhnlich infolge geringer Oxydation grünlich gefärbt. Sie wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle gereinigt; man erhält sie alsdann in farblosen, leichten Nadelchen, die bei 202° schmelzen.

0.0878 g Sbst.: 0.2418 g CO₂, 0.0370 g H₂O. — 0.3174 g Sbst.: 9.7 ccm N (20°, 744 mm). — 0.1272 g Sbst.: 0.0744 g BaSO₄.

C₂₄H₁₇O₂NS. Ber. C 75.15, H 4.47, N 3.66, S 8.37.

Gef. » 75.11, » 4.70, » 3.49, » 8.05.

2-Phenyl-perithiazin (XI).

Das Dibenzoyl-aminomercaptan wird mit alkoholischer Natronlauge $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler gekocht, die tief braunrot gefärbte Lösung mit viel Wasser versetzt, klar filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Das Perithiazin fällt in gelben Flocken aus, die bald krystallinisch werden. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es goldgelbe, weiche Nadeln vom Schmp. 102—103°.

0.2344 g Sbst.: 0.6676 g CO₂, 0.0912 g H₂O. — 0.2304 g Sbst.: 0.2038 g BaSO₄.

C₁₇H₁₁NS. Ber. C 78.11, H 4.25, S 12.28.
Gef. » 77.68, » 4.34, » 12.15.

1.1'-Diamino-8.8'-dinaphthyldisulfid,
H₂N.C₁₀H₆.S.S.C₁₀H₆.NH₂.

Als geeignetstes Oxydationsmittel zur Bildung des Disulfids aus dem Mercaptan hat sich Luft erwiesen, da stärker wirkende Mittel, wie Eisenchlorid, leicht eine zu weit gehende Oxydation hervorrufen. Man verfährt zweckmäßig so, daß man eine salzsaure Lösung des Mercaptans mit Natriumacetat fällt und in die Suspension längere Zeit Luft einleitet. Man beobachtet dann eine langsam fortschreitende Dunklerfärbung. Wenn keine Vertiefung der Farbe mehr eintritt, wird abgesaugt und auf Ton getrocknet. Zweckmäßig löst man das Disulfid zunächst in Benzol, um etwa darin noch vorhandenes salzsaures Salz zu entfernen, verdunstet das Lösungsmittel und krystallisiert aus verd. Alkohol um. Das Disulfid bildet gelbe, weiche Nadelchen vom Schmp. 118°, die sich am Licht oberflächlich orange färben; in der Dunkelheit tritt wieder Aufhellung der Farbe ein. Mit Mineralsäuren bildet es fast farblose, schwerlösliche Salze, welche durch viel Wasser zerlegt werden. Übergießt man z. B. eine Probe der Substanz mit starker Salzsäure, so löst sie sich anfangs auf, bald aber krystallisiert das Salz aus. Wenn man nun Wasser zusetzt, so verwandelt sich das kaum gefärbte Salz in die gelbe freie Base. In Benzol, Alkohol und Äther ist die Verbindung leicht löslich, schwer in Ligroin und Wasser.

0.2566 g Sbst.: 0.6458 g CO₂, 0.1088 g H₂O. — 0.1999 g Sbst.: 0.2654 g BaSO₄.

C₂₀H₁₆N₂S₂. Ber. C 68.91, H 4.63, S 18.42.
Gef. » 68.64, » 4.73, » 18.23.

Sowohl das Mercaptan als auch das Disulfid sind dadurch ausgezeichnet, daß ihre alkoholischen Lösungen nach dem Zusatz von Natronlauge an der Luft sehr bald einen blauen Farbstoff abscheiden. Der sorgfältig mit heißem Alkohol, dann mit Salzsäure und endlich mit heißem Wasser ausgewaschene Farbstoff zeigte alle Eigenschaften des Naphthothiamblaus, doch deuten die analytischen Werte auf das Vorliegen eines sauerstoff-freien Körpers hin, dessen Entstehung aus dem Disulfid ja auch von vornherein wahrscheinlicher ist.

0.1206 g Sbst.: 0.3034 g CO₂, 0.0364 g H₂O. — 0.1181 g Sbst. (mit Eisessig ausgekocht): 0.2962 g CO₂, 0.0366 g H₂O.

| | | |
|-------------------------|----------------------|---------------|
| $C_{20}H_{12}ON_2S_2$. | Ber. C 66.62, | H 3.86. |
| $C_{20}H_{12}N_2S_2$. | » » 69.71, | » 3.52. |
| | Gef. » 68.61, 68.40, | » 3.37, 3.46. |

Die zu geringen Analysenwerte gegenüber den für den sauerstoff-freien Farbstoff verlangten erklären sich entweder durch das Vorhandensein nicht zu entfernender Verunreinigungen oder aus der außerordentlich schweren Verbrennbarkeit des Farbstoffes.

1-Acetamino-4-nitro-5-naphthalin-sulfochlorid,
 $C_{10}H_7(NH.CO.CH_3)(NO_2).SO_2Cl$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde nach dem von Schröter¹⁾ angegebenen Verfahren das 1.8-Acetamino-naphthalin-sulfochlorid hergestellt und dieses nitriert. Da die Nitrierung nach der Methode von Erdmann und Süvern hier keine guten Resultate gab, wurde die Reaktion in konz. Schwefelsäure vorgenommen.

10 g Acetamino-sulfochlorid werden in 50 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und unter Wasserkühlung und Rühren langsam 4 g Salpetersäure (1.52) zutropfen gelassen. Beim Aufgießen auf Eis scheidet sich der Nitrokörper in gelben Flocken ab. Man saugt ihn ab, wäscht sorgfältig mit Wasser aus und trocknet auf Ton. Die Verbindung ist recht zersetzlich; beim Aufbewahren färbt sie sich dunkler und löst sich in Soda schon in der Kälte unter Zersetzung auf. Zur Darstellung der Sulfinsäure wurde daher das noch feuchte Chlorid verwendet.

1-Acetamino-4-nitro-5-naphthalin-sulfinsäure,
 $C_{10}H_7(NH.CO.CH_3)(NO_2).SO_2H + H_2O$.

Das noch feuchte, aus 20 g Sulfochlorid gewonnene Nitrochlorid wird bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen in eine Lösung von 40 g krystallisiertem Natriumsulfid in 160 ccm Wasser. Die nötigenfalls filtrierte Lösung wird mit Salzsäure versetzt und die ausgeschiedene Sulfinsäure durch nochmaliges Lösen in Soda und Fällen mit Säure gereinigt. Die Säure bildet hellgelbe, mikroskopisch kleine, spießige Krystalle. Beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol tritt Zersetzung unter Dunkelfärbung ein, auch beim Aufbewahren am Licht verfärbt sich die Verbindung. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich. Sie zersetzt sich beim Erhitzen im Capillarrohr plötzlich bei 130°. Wie die Analyse ergab, enthält sie 1 Mol. Krystallwasser.

0.1278 g Sbst.: 0.2146 g CO_2 , 0.0500 g H_2O . — 0.3179 g Sbst.: 0.5349 g CO_2 , 0.1121 g H_2O . — 0.3041 g Sbst.: 23.4 ccm N (15°, 739 mm). — 0.3539 g Sbst.: 0.2673 g $BaSO_4$.

| | | | |
|-------------------------|----------------------|---------------|------------------|
| $C_{12}H_{12}O_6N_2S$. | Ber. C 46.12, | H 3.88, | N 8.98, S 10.27. |
| | Gef. » 45.80, 45.89, | » 4.19, 3.94, | » 8.87, » 10.44. |

¹⁾ B. 39, 1565 [1906].

Diamino-naphthothiamblau, $C_{20}H_{10}(NH_2)_2N_2S_2O$.

Die Acetamino-nitro-sulfinsäure wurde in derselben Weise wie die nicht substituierte Nitro-sulfinsäure mit Eisenoxydul reduziert. Die abfiltrierte Lösung färbt sich rasch grünlich. Beim Ansäuern entsteht eine geringe Menge blauer Flocken, die sich in Alkali wieder mit grüner Farbe lösen. Die fast farblose, abfiltrierte Lösung wird mit überschüssiger Salzsäure gekocht und der ausgeschiedene Farbstoff mit heißem Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen. Die geringe Basizität des Farbstoffes ließ vermuten, daß in ihm noch die Acetaminogruppen unverändert enthalten seien; die Analyse läßt jedoch keinen Zweifel daran, daß während der Darstellung Abspaltung der Essig-säure-Reste eingetreten ist. Der aminierte Farbstoff gleicht in seinen Eigenschaften vollkommen dem nicht aminierten Naphthothiamblau.

0.1511 g Sbst.: 0.3394 g CO_2 , 0.0504 g H_2O . — 0.1920 g Sbst.: 23.8 ccm N (18° , 749 mm).

$C_{24}H_{18}O_3N_4S_2$. Ber. C 60.72, H 3.83, N 11.81.

$C_{20}H_{14}ON_4S_2$. • » 61.49, » 3.62, » 14.36.

Gef. » 61.26, • 3.72, » 14.34.

Dieselbe Reaktionsfolge wie bei der Laurentschen Säure wurde auch bei der Naphthionsäure durchgeführt, doch zeigte sich, daß hier nur eine Spur von Farbstoff entstand, ein Umstand, der sich in einfacher Weise so erklären läßt, daß bei der Nitrierung des 1.4-Acetamino-naphthalin-sulfochlorids der Eintritt der Nitrogruppe hauptsächlich in der 5-Stellung zur Sulfochlorid-Gruppe und nur spurenweise in der Peristellung stattfindet.

Im Anschluß an die Versuche in der 1.5-Reihe wurden noch folgende Verbindungen dargestellt:

1.5-Acetamino-naphthalin-sulfinsäure,



42-g 1.5-Acetamino-naphthalin-sulfochlorid werden eingetragen in eine Lösung von 40 g krystallisiertem Natriumsulfit in 180 ccm Wasser und 24.5 g Natriumbicarbonat zugesetzt. Die Reduktion beginnt schon in der Kälte und wird bei 40° rasch vollendet. Die ausgefällte und durch mehrmaliges Lösen in Soda, Filtrieren und Fällern gereinigte Säure bildet eine weiße, fein krystallinische Masse. Im Capillarrohr erhitzt, beginnt sie bei 145° , sich unter Aufblähen und Dunkelfärbung zu zersetzen, und schmilzt schließlich zu einer dunklen Flüssigkeit.

0.1616 g Sbst.: 0.1459 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{11}O_3NS$. Ber. S 12.87. Gef. S 12.45.

1.1'-Diacetamino-4.4'-dinitro-5.5'-dinaphthylsulfid,
 $O_2N \cdot (CH_3 \cdot CO \cdot NH)C_{10}H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_5(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NO_2$.

5 g Acetamino-nitro-sulfinsäure werden mit 15 ccm Eisessig über-
 gossen und 10 ccm einer 40-proz. Lösung von Bromwasserstoff in
 Eisessig zugesetzt. Es tritt rasch Lösung ein. Nach längerem Stehen
 scheidet sich das Disulfid als feinkristallinischer Niederschlag aus.
 Es enthält noch geringe Mengen einer bromhaltigen Substanz, die
 man durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol entfernt. Das Di-
 sulfid ist in Eisessig fast unlöslich; es zersetzt sich unter Verpuffung
 bei einer oberhalb 300° liegenden Temperatur. Am Licht färbt es
 sich oberflächlich rotbraun.

0.2432 g Sbst.: 0.4853 g CO_2 , 0.0799 g H_2O .

$C_{21}H_{18}O_6N_4S_2$. Ber. C 55.14, H 3.47.
 Gef. » 54.42, » 3.67.

Es wurde ferner versucht, das in der Stellung 5 chlorierte *peri*-Nitro-
 naphthalin-sulfochlorid und daraus das zweifach chlorierte Naphthothiamblau
 herzustellen. Diese Versuche führten nicht zum Ziel, es seien daher hier nur
 in Kürze die in dieser Reihe gewonnenen Vorprodukte beschrieben.

1.5-Chlor-naphthalin-sulfinsäure, $C_{10}H_6(SO_2H) \cdot Cl$.

Die 1.5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure wurde nach Sandmeyer
 aus der diazotierten Laurentschen Säure¹⁾ mit Kupferchlorür, sowie aus
 der α -Naphthalin-sulfonsäure durch Chlorieren mit Natriumchlorat²⁾ darge-
 stellt und in der üblichen Weise in ihr Chlorid verwandelt. Das direkt
 erhaltene Chlorid schmolz bei 92–93°, während Cleve³⁾ für die reine Ver-
 bindung 95° angibt.

Die Reduktion des Chlorids zur Sulfinsäure wurde in derselben Weise
 vorgenommen wie bei dem Nitrochlorid beschrieben; nur ist hier eine etwas
 höhere Temperatur einzuhalten. Die durch nochmaliges Lösen in Soda und
 Ausfällen gereinigte Säure stellt schneeweiße, blättrige Krystalle dar; sie zer-
 setzt sich unter fortschreitender Verkohlung von 220° ab.

0.1405 g Sbst.: 0.0814 g AgCl, 0.1346 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_7O_2 \cdot SCl$. Ber. Cl 14.62, S 13.22.
 Gef. » 14.32, » 13.15.

5.5'-Dichlor-1.1'-dinaphthylsulfid, $Cl \cdot C_{10}H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_5 \cdot Cl$.

2 g Chlor-sulfinsäure werden in wenig Eisessig suspendiert und mit
 20 ccm einer 40-proz. Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig übergossen.
 Die Säure geht sofort in ein orange gefärbtes Schwefelbromid über, das sich
 beim Absaugen und Nachwaschen mit Eisessig spontan in das farblose Di-
 sulfid verwandelt. Dieses krystallisiert aus Eisessig in schwach gelblichen,
 glitzernden, spießigen Krystallen vom Schmp. 169–170°.

0.1520 g Sbst.: 0.3453 g CO_2 , 0.0459 g H_2O . – 0.1576 g Sbst.: 0.1154 g
 AgCl, 0.1854 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{12}Cl_2S_2$. Ber. C 61.99, H 3.13, Cl 18.31, S 16.57.
 Gef. » 61.96, » 3.37, » 18.11, » 16.45.

¹⁾ Erdmann, A. 247, 331 [1888]

²⁾ D. R. P. 103983, Frdl. 5, 163 [1901]. ³⁾ B. 20, 73 [1887].