noch $0.3\,\mathrm{g}$ Krystalle, die nur $[a]_\mathrm{D}=+53^{\,0}$ zeigten und in heißem Wasser schwer löslich waren. Die Mutterlauge dieser $0.3\,\mathrm{g}$ von 6 ccm gab nun beim Anreiben $0.25\,\mathrm{g}$ schiefe Tafeln, die, auf Ton abgepreßt, $16\,\%$ Wasser enthielten und

$$[\alpha]_{D}^{17.5} = +\frac{\overset{?}{1.51^{\circ}} \times 2 \times 100}{1.563 \times 1.005} = +192.2^{\circ} (\pm 2.6^{\circ})$$

hatten.

Ihre Analyse ergab:

0.0862 g getr. Sbst.: 0.0353 g Ba SO₄.

C₁₇ H₁₂ O₈ N₂ S₂ Ba (573.4). Ber. Ba 23.96. Gef. Ba 24.10.

Eine zweite Fraktion des d-Salzes hatte:

$$[a]_D^{19} = +\frac{1.55^{\circ} \times 200}{1.628 \times 1.005} = +189.5^{\circ}$$

und eine dritte, auch dem Aussehen nach, unreine + 1710.

Synthese der d, l-Säure.

Gleiche Mengen von reinem d- und l-Salz löste man zusammen in heißem Wasser. Die Löslichkeit für die ganze Menge war etwa 1:30, wie bei dem zur Spaltung benutzten Bariumsalz. Auch krystallisierten in der Kälte dieselben Formen aus. Das Salz hat auf Eisenchlorid ebenso wenig eine Wirkung, wie das ganz reine d, l-Salz aus Spiran und die aktiven Formen.

241. W. König und K. Köhler: Beiträge zum Mechanismus der Kupplungsreaktion, 2. Mitteilung: Über 1.8-Naphthsultam und sein N-Methyl-Derivat als Azokomponenten.

[Aus d. Laborat. für Farbenchemie u. Färbereitechnik d. Techn. Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 18. April 1922.)

In unserer ersten Veröffentlichung¹) über den Kupplungsprozeß teilten wir die überraschende Beobachtung mit, daß gewisse Vertreter der aromatischen Acylamine — worunter in Anlehnung an den Sprachgebrauch verschiedener Lehrbücher²) im engeren Sinne nur die von Carbonsäuren derivierenden Arylamide verstanden werden sollten — mit reaktionsfähigen Diazoverbindungen zu normalen Azokörpern zu kuppeln vermögen. Wir äußerten dabei die Meinung, daß nur bezüglich der Geschwindigkeit, nicht aber bezüglich des

⁾ B. 54, 981 [1921].

²⁾ vergl. Richter-Anschütz, Organ. Chemie, Bd. I, S. 302.

inneren Reaktionsmechanismus ein Unterschied bestände zwischen der Umsetzung solcher >Carbacyl-amine« und der Kupplung gewisser N-Aryl-sulfonamide (>Sulfacyl-amine«), die bereits von Witt und anderen Forschern¹) als relativ rasch kuppelnde Azokomponenten erkannt worden waren. Dementsprechend wurde angenommen, daß alle diese Säure-amide den Phenolen analog kuppelten, d. h. daß ausschließlich die hypothetischen Enol- bezw. Sulfenol-Formen (I. und II.) den Eintritt des Diazorestes auf dem Wege über die Hydroxylgruppe und die sich daran anschließende konjugierte Kette in den aromatischen Kern zuließen.

I.
$$Ar-N=C-R$$
 II. $Ar-N=S-R$.

Diese Auffassung hat sich indessen beim Studium der Diazokupplung des von Dannerth?) zuerst gewonnenen, neuerdings von Zincke?) näher untersuchten 1.8-Naphthsultams (III.), eines inneren Aryl-sulfamids, als irrtümlich erwiesen. Es zeigte sich

nämlich, daß diese sowohl in organischen Solvenzien (Eisessig), wie in wäßrig-alkalischer Lösung rasch kuppelnde Substanz auch in Gestalt ihres N-Methylderivats (IV.) mit diazotiertem p-Nitranilin in einigen Wochen, mit diazotiertem 2.4-Dinitranilin dagegen bereits in wenigen Stunden die betreffenden Azoverbindungen, z. B. V., in guter Ausbeute zu liefern vermag. Das N-Methyl-naphthsultam, dessen Konstitution gemäß Formel IV. auf Grund seiner hydrolytischen Aufspaltung mittels Ätzkalis zur 1-Methylnaphthylamin-8-sulfonsäure feststeht, verhält sich

$$\begin{array}{c|c} O_2S--N.CH_3 & OCH_3 \\ \hline V. & & VI. & O:S-N \\ \hline N:N.C_5H_4.NO_2 & & & & \\ \end{array}$$

also Diazoverbindungen gegenüber - was nach der von Zincke

¹⁾ vergl. A. Wohl und F. Koch, B. 43, 3297 [1910], die das Kupplungsvermögen des Sulfanilids, (C₆H₅.NH)₂SO₂, gegenüber Diazoverbindungen feststellten.

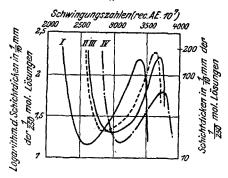
²⁾ Am. Soc. 29, 1319 [1907].

³⁾ A. 411, 195 [1916]; 412, 78 [1917]; 416, 65 [1918].

festgestellten Analogie seiner Muttersubstanz mit α -Naphthol an und für sich nicht überraschend ist — gerade so wie ein α -Naphthol-alkyläther, nur mit dem Unterschiede, daß letzterer sehr viel schneller kuppelt.

Diese Beobachtung von der Kupplungsfähigkeit des N-Methylnaphthsultams macht die Schlußfolgerung unabweisbar, daß auch die Kupplung des Naphthsultams selbst, dessen Konstitution nach den in Fig. 1 dargestellten Absorptionskurven der seines Methylderivats völlig entspricht (die geringen Unterschiede sind von ähnlicher Art wie die zwischen Phenol und seinen Alkyläthern), nicht in der oben erwähnten Sulfenol-Form (Sulfolactim-Form) II. — die übrigens in Gestalt des Äthers VI. vergebens von Dannerth, Zincke und auch von uns zu fassen versucht wurde —, sondern in der Lactamform III. erfolgt.





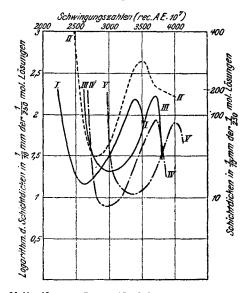
Volle Kurve I: 1.8-Naphthsultam-Natrium

» III: 1.8-Naphthsultam

Punktierte * 11: N.Methyl-1.8-naphthsultam Strichpunktierte * IV: N-Acetyl-1.8-naphthsultam.

Im Einklang mit diesem Ergebnis befindet sich das spektroskopische Verhalten des Naphthsultam-Natriums. Dieses gelbgefärbte, maigrün fluorescierende Salz steht, wie die Kurven in Fig. 2 zeigen, zu seiner Muttersubstanz in ganz dem selben Verhältnis wie α-Naphthol-Natrium zu α-Naphthol. In beiden Fällen macht sich ein bathochromer Effekt von ca. 400 Schwingungszahlen, sowie eine Verstärkung der »Persistenz« der Hauptbande um rd. 25% beim Übergang von der Säure zum Salz bemerkbar. Hiernach muß dem gelben Naphthsultam-Natrium eine analoge Konstitution zukommen wie dem α-Naphthol-Natrium, d. h. es darf ihm zunächst nur die Formel VII., nicht aber die an und für sich näher liegende Formel VIII. zuerteilt werden, denn beim α-Naphthol-Natrium ist ja eine derartige Formel mangels eines zweiten sauerstoffhaltigen Radikals ausgeschlossen.

Fig. 2.



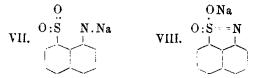
Volle Kurve I: 1.8-Naphthsultam-Natrium

» III: Naphthsultam

Strichpunktierte > IV: a-Naphthol-Natrium

V: α-Naphthol

Punktierte » II: Dinitro-methan-Kalium nach Hedley.



Natürlich versinnbildlicht das Strukturbild VII. noch nicht den eigenartig veränderten, sozusagen »merichinoiden« Zustand, der sich offenbar bei allen Phenolen in den betreffenden Benzolkernen als Folge der Salzbildung einstellt. Diesen Zustand kann man nach unserer Ansicht am besten durch die — sowohl den Hantzschschen wie den Kauffmannschen bezw. Wernerschen Ansichten Rechnung tragenden — Konjunktionsformeln IX. und X. darstellen¹). Die in ihnen gemachte Annahme einer Valenzbeziehung des in der zweiten Sphäre, d. h. ionogen gebundenen Metallatoms zu einer Methingruppe

^{&#}x27;) Solche Konjunktionsformeln sind bereits von dem einen von uns früher — vergl. z. B. J. pr. [2] 88, 207 ff. [1913] — für die verschiedensten Polymethinfarbstoffe verwendet worden.

hat angesichts der Existenz des Benzyl- und des Triphenyl-methyl-Natriums, deren Feinstruktur offenbar ganz ähnlich ist, sowie der Schlenkschen Additionsprodukte von Natrium an ungesättigte aromatische Kohlenwasserstoffe nichts Auffälliges.

Indirekt bestätigt werden diese Formeln auch noch dadurch, daß die Absorptionskurven der Natriumsalze, wie Fig. 2 zeigt, ganz ähnlich verlaufen wie die von Hedley 1) ermittelte Kurve des Dinitromethan-Kaliums in Wasser. In diesem Salz (vergl. Formel XI.) ist ja ein ganz ähnliches Konjunktionssystem enthalten wie in den Phenolaten bezw. den Alkali-naphthsultamaten. Daß die letzteren wesentlich »positivere«2) Farbe aufweisen als die Naphthol-Salze, dürfte daran liegen, daß der Sulfonylrest von seinem Benzolkern wegen der Beladung des Schwefels mit stark valenzbedürftigen Sauerstoffatomen weniger Affinität beansprucht als ein Wasserstoff-Dies muß ja zur Folge haben, daß die Kohlenstoffatome 9 und 10 (vergl. Formel X.), die im normalen Naphthalinkern nach der Thieleschen Partialvalenz-Formel³) ihre Restaffinitäten gleichmäßig nach den Atomen 1 und 8 resp. 4 und 5 verteilen, sie hier vorwiegend auf die Atome 5 und 8 konzentrieren. Jene C-Atome 9 und 10 werden also beim Naphthsultam in viel höherem Grade dem Ringsystem II. eingegliedert sein als beim α-Naphthol. Mit anderen Worten: Bei jener Substanz wird das durch die Kohlenstoffatome 1 bis 4 dargestellte konjugierte System viel weniger seitlich gestört; an seinen Enden können größere Affinitätsreste - bei C-Atom 1 mittelbar über die auxochrome Sulfaminogruppe, bei C-Atom 4 unmittelbar - zu dem Kation in Beziehung treten. Das Ergebnis ist nach Rot zu verschobene Absorption und damit zugleich auch langwelligere Fluores-

^{&#}x27;) B. 41, 1197 [1908]; die in Fig. 2 eingezeichnete Kurve ist durch Umkonstruktion der l. c. abgebildeten Kurve erhalten worden, wobei allerdings die wohl nicht streng gültige Voraussetzung gemacht wurde, daß Dinitromethan-Kalium in Wasser dem Beerschen Gesetz genau gehorcht. In Alkohol wäre die Übereinstimmung vermutlich noch besser.

²) vergl. Georgievics, Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution, Zürich 1921, S. 2.

³⁾ vergl. Henrich: Theorien der organischen Chemie, S. 76.

cenz als beim fürs bloße Auge noch farblosen, violett fluorescierenden α -Naphthol-Natrium.

Die oben begründete Anschauung über die analoge Struktur der Phenolate und der Naphthsultam-Salze ist natürlich auch auf die Alkalisalze der »offenen« Sulfacylamine, z. B. des p·Toluolsulfonyl-α-naphthylamins, des weiteren — wegen der erwähnten Kupplungsfähigkeit der Carbacylamine — auch auf deren Alkalisalze, z. B. die Salze des Acetyl-α-naphthylamins, zu übertragen. Ja man wird nicht umhin können, von diesem Gesichtspunkte aus die von den meisten Chemikern bereits durch die Antidiazotat-Formel als endgültig abgetan betrachtete Nitrosamin-Struktur für die Isodiazotate erneut in Erwägung zu ziehen, zumal wenn man ihr die Gestalt XII. gibt, welche der Brühlschen spektroskopisch abgeleiteten Formel XIII. angenähert ist und bis zu einem gewissen Grade die Antikonfiguration noch zum Ausdruck bringt.

Zu erörtern bleibt nunmehr noch die bereits früher mitgeteilte, bei erneuten Versuchen wiederum bestätigt gefundene eigentümliche Tatsache, daß das p-Toluolsulfonyl-methyl-α-naphthylamin, α-C₁₀ H₇.N(CH₂).SO₂.C₆ H₄.CH₂(-p), indifferent gegenüber Diazoverbindungen ist.

Bei der Einwirkung von diazotiertem 2.4-Dinitranilin macht sich im Lause vieler Wochen nur eine schwache Gelbrotfärbung bemerkbar; seste Umsetzungsprodukte sind nicht zu erhalten. Der nächstliegende Gedanke zur Erklärung dieses abweichenden Verhaltens ist der, daß die am Stickstoff frei bewegliche p-Toluolsulsonylgruppe wegen ihrer großen Raumerfüllung sterisch hindernd auf den Primärvorgang der Kupplung wirkt, der nach Karrer¹) in einer Addition der Diazoverbindung an die auxochrome Gruppe der Azokomponente besteht, welche Addition man auch als Einlagerungsreaktion im Sinne des Schemas:

¹) B. **48**, 1398 [1915].

deuten kann¹). Die Vorstellung ist berechtigt, daß das Methylnaphthsultam mit der seitlich abgebogenen, in ganz bestimmter Richtung fixierten und deswegen das Stickstoffatom zugänglicher lassenden Sulfonylgruppe sich sehr viel leichter unter Betätigung einer Nebenvalenz am Stickstoff in dieser Weise einlagert als jenes offene Sulfacylamin. Eine andere Erklärungsweise, die indessen zu dem gleichen Schluß führt, daß die erste Phase der Diazokupplung in der Addition an die auxochrome Gruppe besteht, wäre die, daß im Methyl-naphthsultam das Stickstoffatom über mehr Affinität verfügt als im p-Toluolsulfonyl-methyl-a-naphthylamin. Bei jenem kann (vergl. XIV.) vorwiegend nur ein Sauerstoffatom der Sulfonylgruppe durch kugelförmig ausstrahlende Valenz den Stickstoff gewisser Affinitätsbeträge berauben; bei dem frei drehbaren p-Toluolsulfonylrest können dies beide Sauerstoffatome tun (vergl. XV.).

XIII.
$$\begin{array}{c}
O \\
N=N.Na \\
XIV.
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
O \\
S-N.CH_3 \\
O \\
S-N.CO.CH_3 \\
XV.
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
O \\
S-N.CO.CH_3 \\
XVI.
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
O_2S-N.CO.CH_3 \\
XVI.
\end{array}$$

Schließlich sei noch erwähnt, daß das von Dannerth fälschlich als Isonaphthsultam (entsprechend VIII.) angesehene N-Acetylnaphthsultam²) (XVI.) gleich den O-Acyl-Verbindungen der Phenole kupplungsunfähig ist. (Eine bei Einwirkung diazotierten Dinitranilins im Laufe längerer Zeit zu beobachtende schwache Gelbrotfärbung dürfte auf partielle Verseifung des Acetylderivats zu kuppelndem Naphthsultam zurückzuführen sein.) Auch sonst entspricht das Acetylderivat dem Acetyl-a-naphthol, wie aus seiner Absorptionskurve (vergl. Fig. 1) hervorgeht, die den ausgesprochen negativen Farbefiekt erkennen läßt, der ein allgemeines Charakteristikum im Auxochrom acylierter Phenole und Amine ist.

^{&#}x27;) Unter X ist hierbei OH, CN, SO₃ Na, vermutlich auch Cl, SO₄ H usw. zu verstehen, da es wahrscheinlich ist, daß die Diazoniumsalze mehr oder weniger im Gleichgewicht befindlich sind mit ihren die Synkonfiguration besitzenden »Pseudosalzen«.

²⁾ vergl. Zincke, loc. cit.

Beschreibung der Versuche.

N-Methyl-1.8-naphthsultam (IV.).

Diese nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ganz schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 125° bildende Substanz läßt sich besser als nach dem Dannerthschen¹) Verfahren folgendermaßen gewinnen: Man löst 5 g Naphthsultam-Natrium in Wasser und einigen Tropfen Natronlauge und schüttelt mit der äquivalenten Menge Dimethylsulfat in einem Kolben, wobei man durch allmähliche Zugabe von Natronlauge die Flüssigkeit immer schwach alkalisch hält. Die Lösung erwärmt sich und läßt das Methylderivat in Flocken ausfallen, deren Menge durch erneuten Zusatz von etwas Dimethylsulfat noch um ein Geringes vermehrt werden kann. Die Gesamtausbeute beträgt etwa 75 %.

Der Farbstoff bildet sich beim halbstündigen Zusammenrühren einer auf die übliche Weise dargestellten, mit Natriumacetat abgestumpften Suspension von Diazo-naphthionsäure mit einer eisgekühlten Lösung der äquivalenten Menge Naphthsultam in verd. Natronlauge. Der abgeschiedene dunkelrote Brei wird durch Zugabe von wenig Wasser in Lösung gebracht, aus der sich nach dem Filtrieren und Erkalten der Farbstoff in kleinen, orangefarbenen Nadeln abscheidet, die bei 320° verkohlen, ohne zu schmelzen. Kaustische Alkalien bewirkten tiefrote anionische Halochromie. Die freie Farbsäure zeigt ähnliche Eigenschaften. Auf Wolle wird im sauren Bade ein klares, rotstichiges Braun erzeugt.

0.1287 g Sbst.: 10.9 ccm N (26°, 756 mm). C₂₀H₁₃O₅N₃S₂. Ber. N 9.57. Gef. N 9.62.

4-[4'-Nitro-benzolazo]-1.8-naphthsultam.

2 g Naphthsultam, gelöst in 40 ccm Eisessig, werden mit der äquivalenten Menge konz. p-Nitro-diazobenzolhydrat-Lösung versetzt. Der Farbstoff fällt nach wenigen Augenblicken als Brei ziegelroter Nadeln aus, die aus Nitro-benzol umkrystallisiert werden, da sie in Alkohol und Eisessig schwer löslich sind. Die bei 288—289° schmelzende Substanz löst sich in Alkohol gelb und gibt auf Zusatz von Natronlauge eine violettrote Halochromie.

¹⁾ l. c. 2) Dargestellt von Dipl.-Ing. J. Keil.

0.0785 g Sbst.: 10.9 ccm N (23°, 758 mm). C₁₆ H₁₀ O₄ N₄ S. Ber. N 15.82. Gef. N 15.97.

4-[2'.4'-Dinitro-benzolazo]-1.8-naphthsultam.

2 g o, p-Dinitranilin werden nach Hantzsch und Jochum ') bezw. nach K. H. Meyer ') in das Diazoniumsulfat übergeführt, das man in ca. 10 ccm Eisessig löst und darauf bei etwa 10° in eine Lösung von 2 g Naphthsultam in ca. 40 ccm Eisessig einrührt. Der Farbstoff fällt alsbald aus. Er ist ebenfalls in Alkohol und Eisessig schwer löslich und am besten aus Nitro-benzol umzukrystallisieren. Man erhält ihn so in prächtigen, kleinen, roten Rhomboedern mit sehr stark hellgrünem Oberslächenschimmer. Der Schmelzpunkt liegt sehr hoch; von 305° an wird der Farbstoff langsam dunkler und ist bei 355° noch nicht geschmolzen. In Alkali löst er sich mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Natronlauge in Blau umschlägt.

0.0814 g Sbst.: 12.6 ccm N (23°, 755 mm). C₁₆ H₉ O₆ N₅ S. Ber. N 17.54. Gef. N 17.73.

4-[4'-Nitro-benzolazo]-N-methyl-1.8-naphthsultam (V.).

1:5 g Methyl-naphthsultam wurden in ganz derselben Weise wie das unsubstituierte Naphthsultam mit der äquivalenten Menge p-Nitrodiazobenzolhydrat-Lösung versetzt. Dabei trat sofort eine belle Orangefärbung auf, die sich mit der Zeit immer mehr vertieste. Die Lösung wurde bei 0° aufbewahrt und schied, nach etwa 8 Tagen anlangend, langsam rote Krystalle aus. Nach 4 Wochen wurden davon 0.7 g abfiltriert, und aus dem mit Wasser verdünnten Filtrat konnten nach 4 Tagen noch weitere 0.6 g ebenfalls krystallinischen Produktes gewonnen werden. Die Gesamtausbeute betrug sonach ca. 55 %. Der Farbstoff ist in Alkohol schwer löslich, leichter in Eisessig, aus dem er sich gut umkrystallisieren läßt. Er bildet rote, glänzende Blättchen vom Schmp. 236-237°. In Wasser und verdünntem Alkali ist er unlöslich; in Alkohol löst er sich gelb auf und gibt auf Zusatz von verdünntem Alkali in der Kälte zunächst keine Farbverände-Beim Erwärmen, längeren Stehen oder Zusatz von viel starkem Alkali tritt sehr bald eine Halochromie-Erscheinung auf, die über Violett nach Blauviolett geht. Bei längerem Kochen mit Alkali nimmt die Färbung wieder ab und wird schließlich schwach rot. Anscheinend tritt zunächst eine Verseifung des Farbstoffes zur Sulfonsäure unter Aufspaltung des Sultamringes ein und danach eine Zersetzung des so gebildeten neuen Farbstoffes, denn das Kupplungspro-

¹) B. 34, 3337 [1901].

²) B. 47, 1747 [1914].

dukt von 1.8-Monomethyl-naphthylamin-sulfonsäure mit diazotiertem Dinitranilin zeigt einen ganz ähnlichen Farbenwechsel (s. w. u.).

0.0742 g Sbst.: 10.0 ccm N (20°, 753 mm). C₁₇ H₁₂ O₄ N₄ S. Ber. N 15,22. Gef. N 15.55.

4-[2'.4'-Dinitro-benzolazo]-N-methyl-1.8-naphthsultam.

Vereinigt man 2 g Methyl-naphthsultam unter gleichen Umständen wie das Naphthsultam mit der äquivalenten Menge von 2.4-Dinitrobenzoldiazoniumsulfat, so beginnt sich der Farbstoff nach etwa ½ Stde. auszuscheiden, und die Kupplung ist nach wenigen Stunden beendet. Man erhält fast quantitative Ausbeute. Das Produkt ist in Alkohol schwer, in Eisessig leichter löslich und am besten aus letzterem umzukrystallisieren. Die so erhaltenen grünschillernden Nadeln schmelzen bei 263°. Die Farbe der alkoholischen Lösung ist gelb. Versetzt man sie mit Natronlauge, so tritt, wie beim Mononitroderivat, zunächst ebenfalls keine Halochromie-Erscheinung auf. Sehr bald wird aber die Farbe der Lösung blau, um nach längerem Kochen in grün und schließlich in schwach gelb überzugeben ¹).

0.1038 g Sbst.: 0.1876 g CO₂, 0.0251 g H₂O. — 0.0686 g Sbst.: 10.4 cem N (24°, 744 mm).

C₁₇ H₁₁ O₆ N₅ S. Ber. C 49.39, H 2.66, N 16.95. Gef. > 49.30, > 2.70, > 17.06.

4-[2'.4'-Dinitro-benzolazo]-1-methylamino-naphthalin-8-sulfonsäure.

1.8-Monomethyl-naphthylamin-sulfonsäure wurde durch Verseisen von Methyl-naphthsultam mit konz. Alkali nach Dannerth dargestellt und mit diazotiertem Dinitranilin in essigsaurer Lösung gekuppelt, wobei der leuchtend ziegelrote Farbstoff fast augenblicklich ausfiel. Er ist in allen Lösungsmitteln, auch in Wasser sehr schwer löslich. Aus letzterem umkrystallisiert, bildet er mikroskopisch kleine rote Nädelchen, die sich in Wasser orange lösen und augenblicklich mit der geringsten Spur Alkali eine tiefblaue Färbung geben, welche sich bei längerem Kochen über Blaugrün und Grün nach Hellgelb verschiebt. Der Farbstoff hat keinen bestimmten Schmelzpunkt.

Ganz ähnliche Erscheinungen zeigt das nicht näher untersuchte Kupplungsprodukt von 1-Naphthylamin-8-sulfonsäure mit diazotiertem Nitranilin.

¹⁾ Diese Entfärbungsreaktion, welche auf eine tiefgreifende Zersetzung des Farbstoffes hindeutet, soll gelegentlich näher untersucht werden.

Spektrophotographie.

Die für die Konstruktion der Absorptionskurven nötigen Photogramme wurden mit dem handlichen kleinen Ultraviolett-Spektrographen von Gehrke & Reichenheim, sowie mit dem von dem einen von uns früher¹) beschriebenen Absorptionsgefäß für kleine Schichtdicken aufgenommen. Als Lichtquelle konnte leider nicht die vor dem Kriege stets mit großem Vorteil verwendete, weil ein außerordentlich weitreichendes und kontinuierliches Ultraviolettspektrum gebende Funkenstrecke zwischen Ferromolybdän und Ferrowolfram benutzt werden, da zu ihrer Erzeugung ein nur mit Platin zu betreibender Wehneltscher Unterbrecher nötig ist; es mußte daher der Lichtbogen zwischen eisen-imprägnierten Kohle-Elektroden Verwendung finden, der keine so klaren Bilder im Ultraviolett gibt. Deshalb sind die Teile der in den Figuren 1 und 2 abgebildeten Kurven, welche jenseits von ca. 3500 Schwingungszahlen liegen, mit relativ großen Ablesungs-Fehlern behaftet, die indessen für die durchgeführten Vergleiche irrelevant sind.

Dresden, den 15. April 1922.

242. W. König und J. Keil: Über die 1.8-Naphthsultam-4-sulfonsäure und einige ihrer Abkömmlinge.

[Aus d. Laborat. f. Farbenchemie u. Färbereitechnik d. Sächs. Techn. Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 18. April 1922.)

Im Zusammenhang mit den in der voranstehenden Abhandlung mitgeteilten Untersuchungen war es von Interesse, festzustellen, ob sich die Analogie des 1.8-Naphthsultams mit dem α-Naphthol auch auf deren Sulfonsäuren erstrecke, ob sich insbesondere aus der 1.8-Naphthsultam-4-sulfonsäure (I.) — gleich wie aus der 1-Naphthol-4-sulfonsäure — ortho-Azofarbstoffe herstellen ließen.

Zu diesem Zwecke galt es zunächst, eine Darstellungsmethode für jene Monosulfonsäure des 1.8-Naphthsultams auszuarbeiten, denn bisher sind in der Literatur nur Polysulfonsäuren dieses Stammkörpers beschrieben worden, da bei dem von den Entdeckern der ersten

¹) J. pr. [2] 88, 224 [1913].