

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 Ultraviolettpektrum gebende Funkenstrecke zwischen Ferromolybdän und Ferrowolfram benutzt werden, da zu ihrer Erzeugung ein nur mit Platin zu betreibender Wehneltischer Unterbrecher nötig ist; es mußte daher der Lichtbogen zwischen eisen-impregnierten 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.

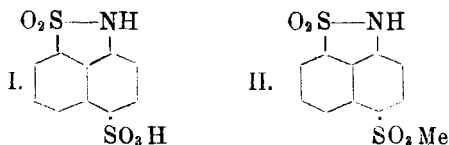
Dresden, den 15. April 1922.

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 erstreckt, ob sich insbesondere aus der 1.8-Naphthsultam-4-sulfonsäure (I.) — gleich wie aus der 1-Naphthol-4-sulfonsäure — *ortho*-Azofarbstoffe herstellen ließen.

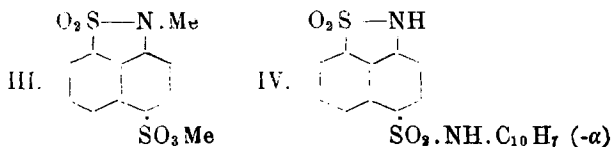


Zu diesem Zwecke galt es zunächst, eine Darstellungsmethode für jene Monosulfonsäure des 1.8-Naphthsultams auszuarbeiten, denn bisher sind in der Literatur nur Polysulfonsäuren dieses Stammkörpers beschrieben worden, da bei dem von den Entdeckern der ersten

¹⁾ J. pr. [2] 88, 224 [1913].

Naphthsultam-Derivate, Dressel und Kothe¹⁾, benutzten Verfahren — Einwirkung von Oleum bzw. Chlor-sulfonsäure auf *peri*-Amino-naphthalin-sulfonsäuren — die Sulfonierung naturgemäß nicht auf der Stufe der Monoderivate festzuhalten war. Man kann indessen die erwähnte Säure auf zwei verschiedenen Wegen, von denen sich der zuletzt zu erwähnende wegen besserer Ausbeute empfiehlt, leicht darstellen, nämlich erstens analog der Dannerthschen²⁾ Gewinnung des 1.8-Naphthsultams durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das trockne Dikaliumsalz der 1-Naphthylamin-4.8-disulfonsäure und zweitens durch vorsichtige Sulfonierung des Naphthsultams. Letztere läßt sich in Anlehnung an die Darstellung der 1.2- und 1.4-Naphthol-sulfonsäuren nach Conrad und Fischer³⁾ mit konz. Schwefelsäure in Eisessig-Lösung, oder aber unmittelbar mittels Monohydrats bewirken. Interessant ist bei diesem sehr glatt verlaufenden Substitutionsprozeß, daß nur die *para*-Sulfonsäure, nicht aber die entsprechende *ortho*-Verbindung im Reaktionsgemisch aufzufinden ist, so daß sich also im Gegensatz zu der Aufarbeitung des sulfonierten α -Naphthols die 1.8-Naphthsultam-4-sulfonsäure in Form des Kaliumsalzes sogleich rein gewinnen läßt.

Die neue Säure hat mit der Neville-Winterschen Säure die große Wasserlöslichkeit gemein. Wie diese bildet sie zwei Reihen von Salzen: fast farblose primäre (II.) und intensiv gelbe, grün fluoreszierende sekundäre Salze, denen die gleiche Konstitution III. wie dem Naphthsultam-Natrium⁴⁾ zugeschrieben werden muß.



Näher charakterisiert wurde die Säure noch durch die Ueberführung in ihr Chlorid, das seinerseits die Brücke zum Anilid und α -Naphthalid (IV.) bildete.

Bei der Kupplung der 1.8-Naphthsultam-4-sulfonsäure (und auch ihres Anilids) mit Diazverbindungen zeigte sich eine sehr stark herabgesetzte Reaktionsfähigkeit sowohl im Vergleich mit dem unsubstituierten Naphthsultam, wie im Vergleich mit der 1-Naphthol-4-sulfonsäure. Die Tendenz zur Bildung von *ortho*-Sulfamino-Farbstoffen ist also wesentlich geringer als die zur Bildung der analogen *para*-Derivate und noch viel geringer als die Tendenz zur Erzeugung der entsprechenden *ortho*-Oxy-azofarbstoffe.

¹⁾ B. 27, 2137 [1894].

²⁾ Am. Soc. 29, 1319 [1907].

³⁾ A. 273, 107 [1893].

⁴⁾ vergl. die voranstehende Abhandlung.

Beschreibung der Versuche.

1.8-Naphthsultam-4-sulfonsäure (I.).

1. Darstellung aus 1-Naphthylamin-4.8-disulfonsäure.

15 g Dikaliumsalz dieser Säure werden mit 45 g Phosphoroxychlorid 4 Stdn. bei 145° im Ölbad unter Rückflußkühlung erhitzt. Läßt sich eine entnommene Probe nach dem Diazotieren nicht mehr mit R-Salz kuppeln, so versetzt man das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten mit wenig Eis. Dann filtriert man und wäscht den Niederschlag mit etwas Wasser nach, worauf man ihn in ca. 100 ccm Wasser löst und mit Kaliumcarbonat bis zum Verschwinden der Tropäolin-Reaktion neutralisiert. Innerhalb 1 Stde. scheidet sich dann das primäre Kaliumsalz (II.) ab, das durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle rein erhalten wird. Die Ausbeute beträgt bei diesem Verfahren nur ca. 30 %.

Die Konstitution des Salzes geht unmittelbar aus dieser Bildungsweise, dann aber auch daraus hervor, daß es, mit Ätzkali und wenig Wasser bei 160° verschmolzen, die bekannte 1.8-Amino-naphthol-4-sulfonsäure bildet, welche durch die Eigenschaften zahlreicher aus ihr in soda-alkalischer Lösung herstellbare Azofarbstoffe leicht zu identifizieren ist.

2. Darstellung aus 1.8-Naphthsultam.

a) In Eisessig-Lösung: Zu 20 g fein gepulvertem Naphthsultam werden 10 g Eisessig und 20 g Monohydrat gefügt; das Gemenge erwärmt sich sofort auf etwa 50°. Erhält man es ungefähr 1 Stde. auf dieser Temperatur, gießt dann die sirupartige Masse auf Eis, verdünnt mit Wasser auf 200 ccm und neutralisiert mit Kaliumcarbonat bis zum Verschwinden der Tropäolin-Reaktion, so scheidet sich etwa nach 1 Stde. ein hellbraunes, krystallinisches Salz aus. Abgesaugt und aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, bildet es schwach bräunlich gefärbte Prismen. Durch die Analyse erweist es sich als primäres Kaliumsalz der 1.8-Naphthsultam-4-sulfonsäure.

Gibt man zu dem Filtrat weiterhin Kaliumcarbonat bis zur völlig neutralen Reaktion hinzu, engt die Lösung auf dem Wasserbade auf etwa 70 ccm ein und versetzt mit dem gleichen Volumen Alkohol, so erhält man einen hellgelben Niederschlag, der durch Auswaschen mit verd. Alkohol die gelbe Färbung verliert. Dieser Niederschlag besteht in der Hauptsache aus Kaliumsulfat, dem Spuren des sekundären Kaliumsalzes der 4-Sulfonsäure anhaften. Aus dem alkoholischen, stark grün fluoreszierenden Filtrat scheidet sich nach weiterer Zugabe von Alkohol und Ätzkali beim längeren Stehen ein schön

gelbes, grün fluorescierendes Salz ab, das sich durch die Analyse als das sekundäre Kaliumsalz der 1.8-Naphthsultam-4-sulfonsäure (III.) zu erkennen gibt.

Neutralisiert man von vornherein in einem Zuge mit Kaliumcarbonat und verfährt dann wie oben angegeben, so erhält man nur das sekundäre Kaliumsalz. Die Ausbeute bei dem ersten Verfahren beträgt ca. 18 g primäres und 2 g sekundäres Kaliumsalz, entspricht also etwa 64% der theoretischen.

b) Sulfonierung ohne Verdünnungsmittel: 10 g feingepulvertes Naphthsultam werden mit 15 g Monohydrat verrieben. Das Gemenge erwärmt sich auf etwa 45°. Bei dieser Temperatur wird es unter Rühren so lange gehalten, bis sich eine entnommene Probe in Wasser vollständig löst. Die Sulfonierungsschmelze wird sodann mit Eis versetzt, und die Lösung, wie oben angegeben, mit Kaliumcarbonat behandelt. Die Ausbeute an primärem Kaliumsalz beträgt etwa 80%.

Methode b) gibt sonach etwas bessere Ausbeuten. Immerhin ist für die Darstellung größerer Mengen Methode a) vorzuziehen, weil bei jener das Reaktionsgemisch bisweilen zementartig fest wird und sich dann nicht mehr durchrühren läßt, was die Ausbeute beeinträchtigt.

Das primäre Kaliumsalz krystallisiert in fast farblosen Prismen, die sich bei etwa 300° zersetzen. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich. In festem Zustande enthält es 1½ Mol. Krystallwasser, das bei 140° vollständig entweicht. Aus Carbonaten vermag das Salz Kohlensäure zu entwickeln.

0.9322 g lufttrockene Sbst. verloren beim Trocknen 0.0730 g Wasser.
 $C_{10}H_6O_5NS_2K + 1.5 H_2O$. Ber. H_2O 7.71. Gef. H_2O 7.83.

0.1655 g getrocknete Sbst.: 0.2427 g $BaSO_4$. — 0.1216 g Sbst.: 0.0325 g K_2SO_4 .

$C_{10}H_6O_5NS_2K$. Ber. S 19.81, K 12.07.
 Gef. » 20.14, » 11.99.

Das sekundäre Kaliumsalz ist ein äußerst beständiger Körper, der ohne die mindeste Zersetzung bis ca. 300° erhitzt werden kann. In Wasser löst es sich sehr leicht, in Äthylalkohol dagegen schwer. Zum Umkrystallisieren ist am besten Methylalkohol geeignet. Sehr charakteristisch für die Substanz ist die prachtvoll hellgrüne Fluorescenz, die sie sehr verdünnten Lösungen erteilt und die ihr sogar im festen Zustande eigentümlich ist. Im durchfallenden Lichte sind die Lösungen wie auch das feste Salz, das in großen, wohlausgebildeten, anscheinend quadratischen Tafeln erhalten werden kann, gelb gefärbt. Säuren fällen aus der konz. Lösung des Salzes das in Wasser schwerer lösliche, früher beschriebene, saure Salz aus. Frisch dargestellt, enthält das Dikaliumsalz 1 Mol. Krystallwasser, das unter Ver-

witterung allmählich entweicht, und beim Erhitzen auf ca. 120° völlig ausgetrieben werden kann.

0.5125 g lufttrockene Sbst. verloren im Trockenschrank 0.0240 g H₂O.

C₁₀H₅O₅NS₂K₂ + H₂O. Ber. H₂O 4.75. Gef. H₂O 4.68.

0.1911 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.2412 g BaSO₄. — 0.1241 g Sbst.: 0.0596 g K₂SO₄.

C₁₀H₅O₅NS₂K₂. Ber. S 17.73, K 21.61.

Gef. » 17.34, » 21.55.

Das sekundäre Bariumsalsz wird in Gestalt hellgrünlichgelber Blättchen mit 4 Mol. Krystallwasser erhalten, wenn man die auf die übliche Weise hergestellte Sulfierungsschmelze mit Bariumcarbonat neutralisiert und das Filtrat einengt.

0.2863 g lufttrockenes Salz verloren beim Trocknen 0.0398 g H₂O.

C₁₀H₅O₅NS₂Ba + 4 H₂O. Ber. H₂O 14.6. Gef. H₂O 13.90.

0.0480 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.0265 g BaSO₄.

C₁₀H₅O₅NS₂Ba. Ber. Ba 32.62. Gef. Ba 32.49.

Das sekundäre Calciumsalsz ist in analoger Weise zu gewinnen wie das Bariumsalsz, dem es außerordentlich ähnelt. Es krystallisiert in blaßgelbgrünen, 1 Mol. Wasser enthaltenden Blättchen.

0.4210 g lufttrockene Sbst. verloren beim Erhitzen 0.0278 g H₂O.

C₁₀H₅O₅NS₂Ca. Ber. H₂O 5.51. Gef. H₂O 6.51.

0.1326 g Sbst. (getr.): 0.0554 g CaSO₄.

C₁₀H₅O₅NS₂Ca. Ber. Ca 12.38. Gef. Ca 12.30.

Zur Darstellung der freien Säure fällt man aus dem in heißem Wasser gelösten Bariumsalsz das Barium mit der berechneten Menge Schwefelsäure aus. Das Filtrat engt man zur Krystallisation ein, wobei die Säure in nur ganz schwach rosa gefärbten, in Wasser äußerst leicht löslichen Nadelchen erhalten wird.

0.1358 g Sbst. (bei 120° getr.): 0.2086 g CO₂, 0.0292 g H₂O.

C₁₀H₇O₅NS₂. Ber. C 42.11, H 2.46.

Gef. » 41.92, » 2.41.

Chlorid der 1.8-Naphthsultam-4-sulfonsäure.

10 g primäres Kaliumsalsz der Naphthsultam-4-sulfonsäure werden, mit 10 g Phosphorpentachlorid innig verrieben, 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch mit Eis versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. So erhält man das Sulfochlorid in einer Ausbeute von 7.5 g. Die Substanz krystallisiert in kleinen, fast farblosen (schwach blaugrauen) Blättchen, die in Benzol und Toluol leicht löslich sind und sich oberhalb 185° zersetzen. Mit Alkalien gibt sie die für die Sultamate charakteristische Gelbfärbung und Fluorescenz.

0.1772 g Sbst.: 0.0819 g AgCl.

$C_{10}H_6O_4NS_2Cl$. Ber. Cl 11.70. Gef. Cl 11.43.

Anilid der 1.8-Naphthsultam-4-sulfonsäure.

Man erwärmt das Sulfochlorid vorsichtig mit überschüssigem Anilin und krystallisiert das beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure ausgefallene Anilid aus Alkohol um, wobei man farblose Tafeln erhält, die sich oberhalb 230° zersetzen. Die Substanz ist in Alkohol leicht löslich, weniger gut in Benzol. Sie färbt sich mit Alkalien gelb und kuppelt mit Diazoverbindungen.

0.1158 g Sbst.: 8.15 ccm N (27° , 756 mm).

$C_{16}H_{12}O_4N_2S_2$. Ber. N 7.78. Gef. N 7.96.

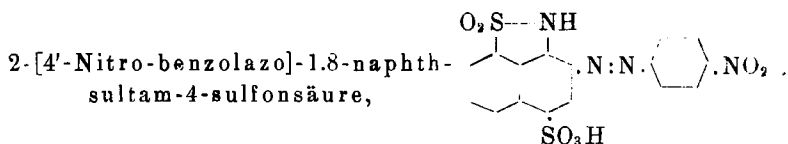
α -Naphthalid der 1.8-Naphthsultam-4-sulfonsäure (IV.).

Das Sulfochlorid wird mit einem geringen Überschuß von α -Naphthylamin in einem Kölbchen auf dem Ölbad $\frac{1}{4}$ Stde. auf 150° erhitzt. Die Schmelze wird mit verd. Salzsäure aufgenommen und heiß filtriert. Zur Reinigung wird der Rückstand in verd. Alkali gelöst und aus der filtrierten Lösung mit Salzsäure wieder ausgeschieden. Man erhält zunächst braungefärbte Krusten, die man nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Dabei resultieren schließlich kleine, schwach bräunlich gefärbte, in Wasser unlösliche Blättchen, die bei ca. 240° unter Zersetzung schmelzen. Im Vergleich zum Anilid kuppelt die Substanz wesentlich leichter mit Diazoverbindungen.

0.1378 g Sbst.: 8.5 ccm N (28° , 754 mm).

$C_{20}H_{14}O_4N_2S_2$. Ber. N 6.83. Gef. N 6.94.

Azofarbstoffe:



3.6 g in 40 ccm Wasser gelöstes sekundäres Kaliumsalz der Naphthsultam-4-sulfonsäure werden mit der äquivalenten Menge *p*-Nitro-benzoldiazohydrat-Lösung versetzt. Die Kupplung geht sehr langsam von statten. Man muß daher unter Kühlung einige Stunden rühren, bis sich überschüssige Diazoverbindung nicht mehr durch R-Salz-Lösung nachweisen läßt. Der ausgeschiedene dunkelrote, das Monokaliumsalz darstellende Farbstoff läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren: Ausbeute 4 g. Mit Mineralsäure erhält man daraus die in langen verfilzten Nadeln krystallisierende Farbsäure, die keinen

Schmelzpunkt besitzt, sich aber bei 280° zersetzt. Die Lösungsfarbe des Farbstoffes ist rot in Wasser und Eisessig, rotviolett in Alkohol. Wolle wird im sauren Bade tiefbräunlichrot angefärbt.

0.1261 g Sbst.: 14.35 ccm N (28°, 753 mm).

$C_{16}H_{10}O_7N_4S_2$. Ber. N 12.90. Gef. N 12.78.

2-[2'-Methoxy-benzolazo]-1.8-naphthsultam-4-sulfonsäure.

Dieser Farbstoff wurde dargestellt, um einen Vergleich mit dem »Azo-eosin« des Handels, dem Kupplungsprodukt von diazotiertem *o*-Anisidin und 1-Naphthol-4-sulfonsäure, durchführen zu können.

Es wurde folgendermaßen verfahren: Eine aus 1.2 g *o*-Anisidin unter Zugabe von Eis dargestellte, mit Kaliumacetat abgestumpfte Diazolösung wurde allmählich in eine Lösung von 3.8 g Dikaliumsalz der 1.8-Naphthsultam-4-sulfonsäure unter Rühren einfließen gelassen. Es trat zunächst nur eine violette Färbung auf. Da die Kupplung sich äußerst langsam vollzog, konnten erst nach 2 Tagen 2 g Farbstoff in fester Form gewonnen werden. Das Produkt stellt ein in Wasser und Alkohol mit rotvioletter Farbe lösliches Kaliumsalz dar. Die zugehörige freie Farbsäure bildet dunkelviolette Blättchen ohne deutlichen Schmelzpunkt. Ihre Ausfärbung auf Wolle ergibt ein tiefes Bordeaux gegenüber dem leuchtend klaren, gelbstichigen Rot des Azo-eosins. Hier tritt also ein starker Unterschied zwischen den analogen 1.8-Naphthsultam- und α -Naphthol-Derivaten in die Erscheinung.

0.1024 g Sbst.: 8.80 ccm N (26°, 758 mm).

$C_{17}H_{13}O_6N_3S_2$. Ber. N 10.02. Gef. N 9.78.

Dresden, den 15. April 1922.

243. Fritz Mayer und Rudolf Heil¹⁾: Über die Konstitution des Pyrazol-anthron-Gelbs.

(Eingegangen am 27. April 1922.)

Im D. R. P. Nr. 255641 vom 20. März 1913 der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron in Frankfurt a. M.²⁾ ist die Darstellung eines gelben Küpenfarbstoffes der Anthracen-Reihe beschrieben, welchen man erhält, wenn Pyrazol-anthron (I.) einer gelinden Kalischmelze unterworfen wird. Dem Farbstoff ist in der Patentschrift die Konstitution (II.) eines Indanthren-Abkömmlings zuerteilt worden.

¹⁾ Auszug aus der Inaug.-Dissertat. von Rudolf Heil, Frankfurt a. M. 1922.

²⁾ C. 1913, I 480.