

132. Eugen Bamann, Ernst Link, Elsa Ullmann und Anton Detter: Über eine neue Reaktion am Naphthionsäure-Molekül**)

[Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München]
(Eingegangen am 18. März 1952)

Aus Naphthionsäure entsteht unter dem Einfluß von Luftsauerstoff und in Anwesenheit von Natriumhydrogensulfid ein Derivat, das bei erhöhtem Reduktionsvermögen auch die belichtete photographische Platte zu entwickeln vermag. Es werden optimale Bedingungen für seine Bildung und die bisher aufgefundenen Charakterisierungsreaktionen beschrieben.

Es ist sehr eindrucksvoll, daß unter der Einwirkung von Luftsauerstoff und in Anwesenheit von Natriumhydrogensulfid, also unter recht gelinden Bedingungen, aus 4-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Naphthionsäure) ein Derivat mit beträchtlich erhöhtem Reduktionsvermögen entstehen kann. Dasselbe ist unter anderem durch die hinzugekommene Fähigkeit, das latente photographische Bild chemisch zu entwickeln¹⁾, charakterisiert.

In der Naphthalinreihe gibt es verschiedene Reaktionen, die unter dem Einfluß oder der Mitbeteiligung des Luftsauerstoffs vor sich gehen können: Abspaltung einer SO_3H -Gruppe aus Sulfonsäure-Derivaten, Überführung von Oxynaphtholen in Dinaphthylverbindungen, Einführung einer OH-Gruppe in das Molekül und andere. Neben dem in bevorzugter Weise entstehenden 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) und weiteren in ihrer Konstitution bekannten Reaktionsprodukten sind auch solche beschrieben, deren Konstitution noch nicht feststeht. Alle diese Vorgänge setzen alkalisches Milieu voraus.

Demgegenüber geht die von uns für die Naphthionsäure beschriebene Reaktion im sauren Bereich vor sich. In der vorliegenden Untersuchung werden optimale Bedingungen für den Ablauf der Reaktion und weitere Charakterisierungen des isolierten Reaktionsproduktes aufgesucht.

Für die Förderung unserer Untersuchungen sprechen wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, unseren aufrichtigen Dank aus. Ebenso möchten wir der Direktion der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für die Überlassung zahlreicher Präparate herzlich danken.

Beschreibung der Versuche

I. Die Methode zur Bestimmung des Reduktionsvermögens

Als Maß für das Reduktionsvermögen der Naphthionsäure und ihres Umwandlungsproduktes dient uns wie in den vorangehenden Untersuchungen die Bildung von „Molybdänblau“ aus Phosphormolybdänsäure. Für eine genauere Beurteilung des Reduktionsvermögens genügt es aber nicht, die Farbtiefe der Reduktions-Lösungen zugrunde zu legen,

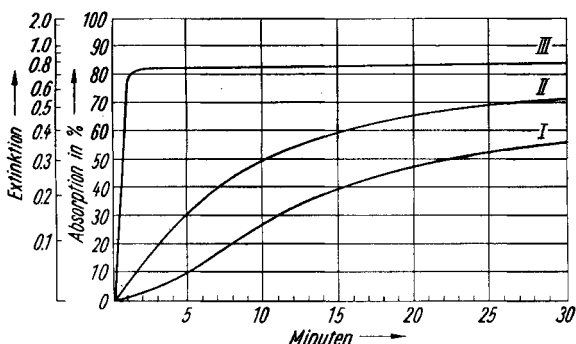
*) Herrn Geheimrat Professor Dr. Heinrich Wieland in Verehrung und Dankbarkeit gewidmet anlässlich seines 75. Geburtstages. E. Bamann.

**) IV. Mitteil. der in B. 81, 438 [1948], Arch. Pharmaz. 284, 364 [1951] u. ebenda 285, 251 [1952] veröffentlichten Untersuchungsreihe.

¹⁾ Verbindungen der Naphthalinreihe zeigen diese Eigenschaft, wenn mindestens zwei der als wirksam erkannten OH- oder NH_2 -Gruppen im Mol. vorhanden sind (J. M. Eder, Ausführl. Handbuch der Photographie, III. Bd., 2. Tl., insbes. 1. Kapitel: M. Andresen, Chemie der organ. Entwicklersubstanzen, Halle 1930).

die nach einer genügend langen, z. B. einer $\frac{1}{2}$ stdg. Einwirkung des Reduktionsmittels auf Phosphormolybdänsäure entstanden ist. Vielmehr beobachten und vergleichen wir nunmehr den zeitlichen Verlauf der „Molybdänblau“-Bildung.

In der Abbild. 1 ist dieser zeitliche Verlauf für die Naphthionsäure als Reduktionsmittel (Kurve I) u. zum Vergleich derjenige für die Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Kurve II) und außerdem für 1-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) (Kurve III), dessen Natriumsalz als „Eikonogen“²⁾ bekannt und viel benützt ist, wiedergegeben. Es wird ersichtlich, daß das unter Stickstoff aufbewahrte Reagens³⁾ der Naphthionsäure beim Zusammenbringen mit Phosphormolybdänsäure eine langsam zunehmende Farbvertiefung bewirkt, um nach 30 Min., unserer bisherigen Meßzeit, eine Farbtiefe entsprechend einem Wert — gemessen durch „Absorption in Prozenten“ — von 56 zu erreichen. Für 1-Naphthol-sulfonsäure-(4) ist unter gleichen Bedingungen der 30 Min.-Wert höher (= 72), aber der Kurvenverlauf ist ein ähnlich flacher. Im Falle des Eikonogens dagegen wird die fast volle Farbtiefe bereits nach 1 Min., also sprunghaft, erreicht⁴⁾: 1 Min.-Wert = 81, 30 Min.-Wert = 84.



Abbild. 1. Zeitliche Zunahme der Farbtiefe bei der Reduktion von Phosphormolybdänsäure durch Naphthionsäure (I), Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (II), 1-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) (III)

Der Vers.-Ansatz von 25 ccm enthält 5 ccm Molybdänsäure-Lösg. (2.5% Ammoniummolybdat in $5n\text{H}_2\text{SO}_4$), Phosphat entspr. 0.15 mg P sowie 1 ccm gebrauchsfert. Redukt.-Reagens (in 100 ccm 15 g Natriumhydrogensulfid = 7.5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.5 g Natriumsulfid = 1 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, sowie 0.25 g Naphthionsäure bzw. dessen Derivat, bzw. Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) bzw. 1-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)); $t = 37^\circ$.

Die aus Naphthionsäure nach Einwirkung von Luftsauerstoff gewinnbaren Kristallate führen je nach dem Grade der stattgefundenen Überführung der Naphthionsäure in ihr reduktionsfähigeres Derivat zu Kurvenbildern, die zwischen denen der Naphthionsäure und des Eikonogens liegen; der Übergang von dem einen Kurventyp zum anderen ist kontinuierlich. Die besten in der vorangehenden Abhandlung⁵⁾ beschriebenen Präparate — schon ausgezeichnet mit der Fähigkeit, die belichtete Platte zu entwickeln — besaßen einen 30 Min.-Wert von 76–78. Die unter weitaus günstigeren Versuchsbedingungen ge-

²⁾ In der ersten Mitteilung dieser Untersuchungsreihe (B. 81, 438 [1948]) sowie in dem Handbuch von E. Bamann u. K. Myrbäck, Die Methoden der Fermentforschung, Leipzig 1941, New York 1945, S. 1609 u. 2979 wurde für Eikonogen eine früher gelegentlich benützte (z. B. Fr. Reverdin u. Ch. de la Harpe, B. 25, 1405 [1892]), heute nicht mehr übliche Nomenklatur gebraucht.

³⁾ Arch. Pharmaz. 284, 367 [1951].

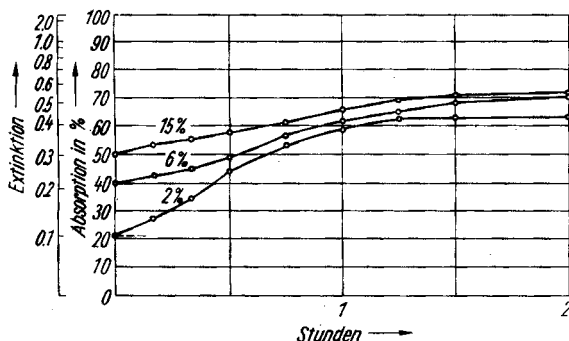
⁴⁾ Vergl. E. Bamann, E. Nowotny u. L. Rohr, B. 81, 438 [1948].

⁵⁾ E. Bamann, E. Link, E. Ullmann u. A. Detter, Arch. Pharmaz. 285, 251 [1952].

wonnenen Präparate dieser Untersuchung (s. Abschn. IIb und Abbild. 3) zeigen zwar einen nicht wesentlich höheren 30 Min.-Wert (= 83), aber ihr Reduktionsvermögen ist doch gegenüber unseren ersten Kristallisaten wesentlich höher; dies zeigt sich dadurch, daß sie sich ähnlich wie Eikonogen verhalten, also in sehr viel kürzerer Zeit die fast maximale Farbtiefe herbeiführen (Kurve I in Abbild. 3).

IIa. Abhängigkeit der Umwandlung von der Natriumhydrogensulfit-Konzentration

Die eigenartige Steigerung des Reduktionsvermögens der Naphthionsäure durch Einwirkung des Luftsauerstoffs bei Zimmertemperatur auf ihre Lösung in einem Gemisch von Natriumsulfit-hydrogensulfit erweist sich abhängig von der Konzentration der Lösung an Natriumhydrogensulfit. Untersucht man diese Steigerung in ihrem zeitlichen Verlauf, so ergibt sich das stärkste Anwachsen in den ersten Stunden und hier besonders augenfällig in Lösungen, deren Gehalt an Natriumhydrogensulfit zwischen 2 und 6% liegt, falls diese Lösungen intensiv mit Luft behandelt werden. Lösungen mit weniger als 1% Natriumhydrogensulfit zeigen zunächst noch ein Ansteigen des Reduktionsvermögens – mit abnehmendem Gehalt geringer werdend –, nach Tagen jedoch ein mehr oder weniger rasches Abfallen, wobei sich die Lösungen rot färben. In Lösungen zwischen 6 und 15% Natriumhydrogensulfitgehalt ist die Steigerung des Reduktionsvermögens noch beträchtlich; sie nimmt mit Erhöhung der Natriumhydrogensulfit-Konzentration ab. Eine Übersicht über die dargelegte Abhängigkeit vermittelt die Abbild. 2.



Abbild. 2. Erhöhung des Reduktionsvermögens durch Belüftung von Naphthionsäure innerhalb der ersten Stunden in Abhängigkeit von der Konzentration an Natriumhydrogensulfit. (Das Reduktionsvermögen ist dargestellt durch die „30 Min.-Werte“)

Die Beobachtungen über die Abhängigkeit der Umwandlung von der Natriumhydrogensulfit-Konzentration wurden an Versuchsansätzen gemacht, die in 200 ccm 0,68 g naphthionsaures Natrium (entspr. 0,5 g Naphthionsäure) sowie die oben angegebenen Mengen an Natriumhydrogensulfit enthielten.

IIb. Abhängigkeit der Umwandlung von der Temperatur

Auf Grund unserer früheren, bei Zimmertemperatur gewonnenen Versuchsergebnisse ist bekannt, daß das äußerst geringe Reduktionsvermögen der Naphthionsäure nur bei sorgfältigem Luftabschluß konstant niedrig gehalten werden kann. Dies gilt auch, wenn man das Reagens³⁾ höherer Temperatur aussetzt. Auffallend erscheint es zunächst nur, daß es bei Siedetemperatur verhältnismäßig leicht ist, in einer Stickstoff-Atmosphäre die Zunahme des Reduktionsvermögens zu verhindern, während es bei etwa 70° nur recht schwer gelingt, das niedrige Reduktionsvermögen zu erhalten; Spuren von Luft bewirken bei dieser Temperatur bereits eine merkliche Erhöhung.

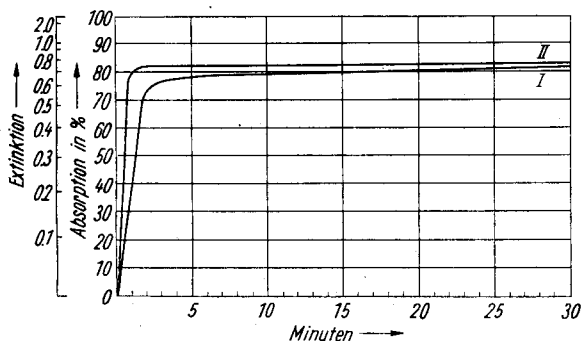
Wenn man der Luft ungehinderten Zutritt zum Reagens läßt oder dasselbe mit Luft durchperlt, so zeigt sich bei verschiedenen Temperaturen ein Ansteigen des Reduktionsvermögens in dem gleichen Maße, wie es bei diesen Temperaturen schwierig ist, unter

Stickstoff das ursprünglich niedrige Reduktionsvermögen konstant zu erhalten: das schnellste Ansteigen ist bei 70° zu beobachten, etwas weniger rasches bei 50°, noch langsames bei Zimmertemperatur; bei Siedetemperatur erfolgt die Zunahme wieder weniger rasch als bei 70°, etwa gleich schnell wie bei 50°. Diese Beobachtungen gelten für mittlere Natriumhydrogensulfit-Konzentrationen.

Bei höheren Konzentrationen, z. B. unter den Versuchsbedingungen der früheren Untersuchungen (15-proz. Lösungen), verursachen steigende Temperaturen bis zu etwa 70° ebenfalls eine Zunahme in der Anstiegsschnelligkeit des Reduktionsvermögens, aber bei Siedetemperatur ist kaum mehr eine Steigerung desselben festzustellen: die beschriebene Reaktion verläuft nicht mehr (vergl. auch Abschn. V).

Für die Gewinnung eines Reagens mit maximalem Reduktionsvermögen und die Isolierung bisher wirksamster Präparate des Naphthionsäure-Derivates daraus nach dem Verfahren der vorangehenden Mitteilung stellen demnach ein Natriumhydrogensulfitgehalt der Lösungen von etwa 5% sowie Temperaturen um 70° die optimalen äußeren Bedingungen dar. Die notwendige Durchlaufzeitdauer kann von Fall zu Fall etwas verschieden sein. Diese Zeitschwankungen hängen voraussichtlich mit der Größe des Versuchsansatzes, der Art des Heranbringens des Luftsauerstoffes und ähnlichen Umständen zusammen. In günstigen Fällen führte bereits ein 5stdg. Durchlüften des Reagens zum maximalen Reduktionsvermögen.

Solche Präparate kommen in ihrer Wirksamkeit derjenigen des Eikonogens nahe: bei Einwirkung auf Phosphormolybdänsäure tritt rasch die fast volle Farbtiefe ein; 30 Min.-Wert = 83 (Abbild. 3).



Abbild. 3. Vergleich der Wirksamkeit wirksamster Präparate des Naphthionsäure-Derivates (I) mit derjenigen des Eikonogens (II)

(Die Ansätze sind ebenso zusammengesetzt wie bei den Versuchen der Abbild. 1)

III. Folgereaktion

Unter bestimmten äußeren Verhältnissen färben sich die Lösungen beim Durchlüften zunehmend rot. Dieser Vorgang tritt um so rascher ein, je geringer der Gehalt der Lösungen an Natriumhydrogensulfit ist; er wird außerdem durch zunehmende Temperaturen (bis etwa 70°) begünstigt.

In einer 0.5-proz. Natriumhydrogensulfit-Lösung und bei 70° beispielsweise setzt die Rotfärbung in günstigen Fällen schon innerhalb der ersten Stunde ein. Voraussichtlich verläuft dieser Vorgang nach Maßgabe der Verarmung der Lösung an Sulfit-Ion durch Überführung in Sulfat-Ion. Andererseits erfolgt die Rotfärbung mit steigender Hydrogensulfit-Konzentration immer verzögerter, um bei höherer – ab 10% – selbst bei tagelangem Durchlüften bei 70° noch nicht wahrnehmbar zu werden.

Die Fragen, ob das rote Produkt nur aus dem hochwirksamen Naphthionsäure-Derivat entsteht oder sich auch direkt aus der Naphthionsäure bilden kann, ob die u. U. aus den beiden Ausgangsstoffen entstehenden Produkte identisch oder verschieden sind, und ferner, ob das aus alk. Milieu gewinnbare rote Produkt sich von dem aus saurer Lösung darstellbaren unterscheidet, bedürfen noch der Untersuchung.

IV. Isolierung und Charakterisierung des hochwirksamen Reaktionsproduktes

a) Isolierung: Das hochwirksame Naphthionsäure-Derivat wird nach dem Verfahren der früheren Untersuchung in farblosen, feinbüscheligen Nadeln erhalten.

b) Charakterisierung: Ähnlich wie Naphthionsäure, ist auch das beschriebene Reaktionsprodukt in den meisten der üblichen Lösungsmittel (Äthylalkohol, Butylalkohol, Amylalkohol, Chloroform, Aceton, Petroläther, Benzol, Wasser und Pyridin) sehr wenig löslich.

Tafel 1. Löslichkeit der Naphthionsäure sowie ihres Reaktionsproduktes in einigen Lösungsmitteln bei 20°
(g Subst., löslich in 100 g Lösungsmittel)

	Chloroform	Äthylalkohol	Aceton	Wasser	Pyridin
Naphthionsäure ...	0.003	0.006	0.007	0.04	0.15
Hochwirks. Derivat	0.004	0.008	0.007	0.04	0.18

Die geringen, in Wasser löslichen Mengen genügen, den Lösungen der Naphthionsäure wie ihres Reaktionsproduktes eine veilchenblaue Fluoreszenz zu verleihen; diese bleibt in schwach alkal. Medium erhalten. Die nachstehende Tafel 2 enthält einige weitere, der Kennzeichnung der einzelnen Verbindungen dienende Reaktionen.

V. Vergleich mit der Buchererschen Reaktion

Die besonders von H. Th. Bucherer⁶⁾ eingehend untersuchte Umsetzung, welche unter dem Einfluß von Natriumhydrogensulfit in gewissen Fällen Amine in Naphthole und umgekehrt zu verwandeln erlaubt, geht auch bei Amino-naphthalinsulfonsäuren, besonders gut bei der Naphthionsäure, vor sich. Aus dieser Säure entsteht die 1-Naphthol-sulfonsäure-(4), die Nevile-Wintersche Säure. Als Erklärung für den Vorgang nimmt man heute an⁷⁾, daß Naphthylamin in der Iminform, bzw. Naphthol in der Ketoform reagieren und daß intermediär ein Additionsprodukt mit dem Alkalihydrogensulfit entsteht. Das Additionsprodukt, von Bucherer als Ester bezeichnet, ist wasserlöslich und mit Säure nicht fällbar.

Schon aus den Löslichkeitsverhältnissen erhellt, daß unser hochwirksames Naphthionsäure-Derivat mit diesem Ester nicht identisch ist. Außerdem vollzieht sich die Bucherersche Reaktion in konz. Natriumhydrogensulfit-Lösungen (40-proz.) und in der Siedehitze, also unter Bedingungen, bei denen unsere Reaktion nicht mehr verläuft (vergl. Abschn. II b).

Ob die Bucherersche Umsetzung, bei der üblicherweise Luftsauerstoff nicht ausgeschaltet ist, auch in einer Stickstoff-Atmosphäre und dabei unverändert vor sich geht, haben wir geprüft. Wie erwartet, ist dieser Reaktionsablauf — anders als unsere Reaktion — völlig unabhängig von der An- und Abwesenheit von Sauerstoff. Die Versuche haben nämlich ergeben, daß bei der Unterbrechung der in An- und in Abwesenheit von Sauerstoff ablaufenden Buchererschen Umsetzung in beiden Fällen gleiche Mengen nicht umgesetzter Naphthionsäure und aus den zum Zeitpunkt der Unterbrechung bereits gebildeten Additionsprodukten ebenfalls gleiche Mengen Nevile-Winter-Säure isoliert werden können. Die Ausbeuten an unveränderter Naphthionsäure zusammen mit denjenigen an gebildeter Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) lassen auf keinen Verlust schließen, so daß andere als die genannten Produkte in wesentlicher Menge nicht entstehen können. Das Reduktionsvermögen gegenüber Phosphormolybdänsäure entsprach im Falle beider isolierter Substanzen demjenigen der angenommenen Verbindungen.

⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 69, 49 [1904].

⁷⁾ W. Fuchs u. W. Stix, B. 55, 658 [1922]; W. Fuchs u. H. Pirak, B. 59, 2454, 2458 [1926]; vergl. a. F. Klages, in G.-M. Schwabs Handb. der Katalyse, VII. Bd. (Schriftl. R. Criegee), S. 254 u. 265 (Wien 1943); siehe ferner Ann. Rep. Progr. of Chem. for 1947, S. 138, Chem. Soc. London.

Tafel 2. Charakterisierung der Naphthionsäure, ihres Derivates sowie der 1-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)

Art der Charakterisierung	Naphthionsäure	Hochwirksames Derivat	1-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)
Schmp.	bei 300° noch kein Schmelzen, jedoch geringe Graufärbung		bei 300° noch kein Schmelzen, jedoch Violett-schwarz-färbung
Lösung in n_{10} Lauge Alkal. Lösung angesäuert	farblos weiße Fällung	gelbbraun fleischfarbene Fällung	dunkelbraun dunkel fleischfarbene Fällung
Lösung in Pyridin + Wasser (1 + 1) Zur Trockne verdampft, dann Aufnehmen mit konz. Schwefelsäure	farblos gelb bis orange ↓ farblos bis violett	gelblich dunkelviolet grünblau bis graublau ⁸⁾	gelblichbraun dunkelviolet grünblau bis graublau ⁸⁾
Reaktion mit Eisen(III)-chlorid ⁹⁾	lehmfarbene Fällung ¹⁰⁾	rotbraune bis violette Fällung ¹¹⁾	dunkelbraune Farbe, keine Fällung ¹²⁾
Alkal. Perman-ganat-Lösg.	Reduktion in der Kälte		
Ammoniakal. Silbernitrat-Lösg.	Reduktion in der Wärme	Reduktion in der Kälte	
Fehlingsche Lösung	keine Reduktion	Reduktion in der Hitze	
Latentes photograph. Bild	keine Entwicklung	Entwicklung	

⁸⁾ Nach 1–2 Stdn. violett werdend, bei weiterer Zugabe von konz. Schwefelsäure wieder die ursprüngliche Farbe zeigend. Der Farbwechsel läßt sich so oft wiederholen, bis die Farben wegen zu großer Verdünnung nicht mehr erkennbar sind.

⁹⁾ Sbst. mit zur vollst. Lösg. nicht genüg. Menge Natronlauge versetzt, vom Ungelösten abfiltriert, dann Zugabe von wenig 1-proz. FeCl₃-Lösung.

¹⁰⁾ H. Erdmann, A. 247, 306 [1888].

¹¹⁾ Nach dem Abzentrifugieren: eine dunklere Zone über hellbraunem Niederschlag.

¹²⁾ Die Isomeren der dem Eikonogen zugrunde liegenden Sulfonsäure geben mit FeCl₃-Lösg. teils Färbungen, teils Fällungen.