

à la température normales: température de l'air 18° (l'expérience a eu lieu dans une salle du sous-sol de l'École de Chimie), pression moyenne 730 mm. Hg, on trouve par m³

$$\frac{0,8 \times 0,112}{10,9} = 0,0082 \text{ cm}^3 \text{ O}_3$$

soit, en chiffres ronds, une concentration de $0,8 \times 10^{-8}$.

L'ordre de grandeur de cette valeur concorde bien avec les résultats cités plus haut. Elle en constitue même une confirmation si l'on admet, ce qui paraît légitime, que l'ozone a été entièrement retenu par le gel de silice refroidi. Mais, vu le fort pouvoir adsorbant¹⁾ du silica-gel pour l'ozone, il n'est pas possible d'extraire ce gaz et de le déceler autrement que par une réaction chimique, qui permet bien de le doser, mais en le détruisant.

Nous tenons à remercier M. le Dr *H. Paillard*, chef de travaux, et M. *Parcher*, mécanicien, dans nos laboratoires, du concours qu'ils nous ont prêté pour la préparation et la surveillance des essais.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie
de l'Université de Genève. Août 1938.

138. Naphthalinderivate I.

Über die Einwirkung von Alkalisulfiten auf o-Diazonaphtholsulfonsäuren

von Adolf Krebsler und Franco Vannotti.

(24. VIII. 38.)

Bekanntlich reagieren schweflige Säure Salze mit aromatischen Diazoniumverbindungen ganz verschieden, je nach ihrer Natur und den Reaktionsbedingungen.

In der Benzolreihe entstehen mit Alkalisulfiten Phenyl-diazosulfonate²⁾, welche durch weitere Reduktion, z. B. mit schwefliger Säure in Phenylhydrazin-sulfonsäuren übergehen³⁾. Mit freier schwefliger Säure dagegen bilden sich — besonders leicht in Gegenwart von Kupfer — Benzolsulfinsäuren⁴⁾.

In der Naphthalinreihe wird teilweise ein anderer Reaktionsverlauf beobachtet. Im allgemeinen entstehen Hydrazine schwie-

¹⁾ Il y aura lieu de rechercher ultérieurement jusqu'à quel point l'ozone plus ou moins dilué est retenu par le silica-gel déjà à la température ordinaire.

²⁾ *Schmitt* und *Glutz*, B. **2**, 51 (1869); *Strecker* und *Römer*, B. **4**, 784 (1871); *E. Fischer*, A. **190**, 67 (1878). ³⁾ *E. Fischer*, loc. cit.

⁴⁾ Nach *L. Landsberg* (B. **23**, 1454 (1890)) sollen nach dieser Methode, unter bestimmten Bedingungen, ca. 20% Benzolsulfonsäuren erhalten werden. Es liegt jedoch die Vermutung nahe, dass diese aus primär entstandenen Sulfinsäuren durch Oxydation während der Aufarbeitung gebildet werden.

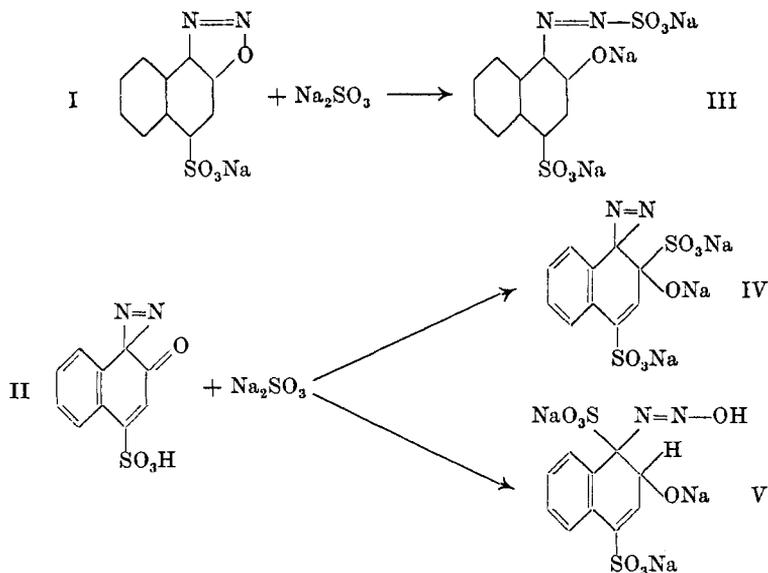
riger¹⁾, da mit sauren und neutralen Sulfiten leichter eine zweite Reaktion, die Bildung von Azoverbindungen eintritt. Bei ganz bestimmten Naphthalinderivaten verläuft diese Reaktion quantitativ²⁾.

Im Zusammenhang mit einer Untersuchung über 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfonsäure („Diazosäure“) wurde nun eine weitere bis jetzt unbekannte Reaktion dieser Diazoniumverbindung mit Sulfiten gefunden.

Versetzt man die wässrige Lösung des Natriumsalzes der „Diazosäure“ mit der molaren Menge Alkalisulfit, so färbt sich die Masse tief orange. Beim Erhitzen tritt heftige Stickstoffabspaltung ein und aus dem Reaktionsprodukt lässt sich eine neue Verbindung, die 2-Naphthol-1,4-disulfonsäure isolieren. Ihre Bildung erfolgt demnach durch glatten Ersatz der Diazoniumgruppe durch die Sulfonsäuregruppe.

Der genaue Verlauf dieser interessanten Reaktion ist nicht einfach zu erklären, da ja die Konstitution des Ausgangsmaterials, der „Diazosäure“, nicht einmal mit Bestimmtheit sichergestellt ist³⁾.

Aus der „Diazosäure“ (in Diazoxydform geschrieben wie Formel I) bildet sich mit Sulfit eine orange-rote Additionsverbindung. Diese kann als einfaches Diazosulfonat (Formel III) oder als Additionsprodukt im Sinne von *Raschig*⁴⁾ (Formel IV) oder von *Rowe*⁵⁾ (Formel V) aufgefasst werden. (Für die Formulierung nach IV oder V wäre die Chinondioxydform der Diazosäure II verständlicher.)



¹⁾ Vgl. *E. Fischer*, B. **17**, 572 (1884), Fussnote.

²⁾ *M. Lange*, D.R.P. 78 225; Frdl. **4**, 1016.

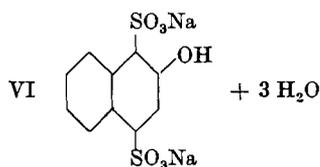
³⁾ Über die Konstitution der Diazosäure vgl. u. a. *Battegay* und *J. Schmitt*, Bl. [4] **41**, 205 (1927), sowie *Schmidt* und *Maier*, B. **64**, 767 (1931).

⁴⁾ *Raschig*, B. **59**, 859 (1926).

⁵⁾ *Rowe*, C. **1931**, II. 997.

Versucht man diese Additionsverbindung rein darzustellen, so stösst man auf Schwierigkeiten. Wohl lassen sich Krystallisate isolieren, die aber entsprechend ihrem Schwefelgehalt Gemische sind; sie spalten bei mehrfachem Umkrystallisieren aus Wasser Natriumsulfit ab und gehen in reine „Diazosäure“ über. (Über analoge stabile Sulfit-Additionsprodukte vgl. S. 1226).

Erhitzt man die wässrige Lösung dieser Additionsverbindung zum Sieden, so wird, wie bereits erwähnt, der Diazostickstoff vollständig abgespalten, und es bildet sich unter Ersatz der Diazoniumgruppe durch eine Sulfonsäuregruppe die 2-Naphthol-1,4-disulfonsäure VI. Durch Ansäuern und Aussalzen lässt sich das Dinatriumsalz mit 3 Mol Krystallwasser in guter Ausbeute isolieren.



Durch die Gegenwart von Metallen bzw. Metallsalzen, wie z. B. Kupfer, wird die Stickstoffabspaltung beschleunigt.

Die neue Naphtholdisulfonsäure ist sehr reaktionsfähig, wohl infolge der beiden paraständigen Sulfonsäuregruppen. So lässt sich z. B. die 1-ständige SO_3H -Gruppe, analog wie bei den bekannten 2-Naphthol-1-sulfonsäuren, sehr leicht durch Hydrolyse abspalten, sei es mit Wasser unter Druck oder mit verdünnten Mineralsäuren bzw. aromatischen Sulfonsäuren bei Siedetemperatur. Es bildet sich dabei eine Naphthol-monosulfonsäure, die in Fluoreszenz, Löslichkeit, Eisen(III)-chloridreaktion und in den mit ihr hergestellten Azofarbstoffen vollkommen mit der bekannten 2,4-Naphtholsulfonsäure¹⁾ übereinstimmt. Damit ergibt sich eine neue und sehr geeignete Darstellungsmethode der technisch verwendeten 2,4-Naphtholsulfonsäure. Über weitere Umsetzungen der Naphtholdisulfonsäure werden wir später berichten.

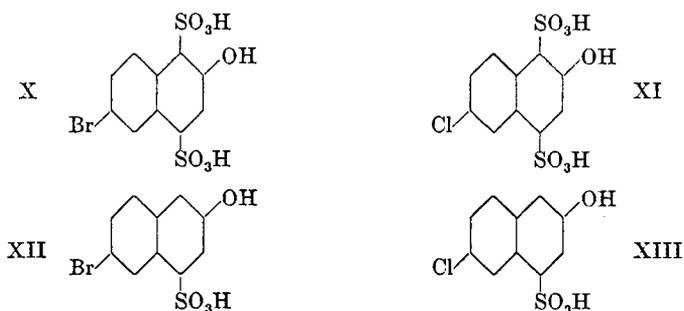
Die eben beschriebenen Reaktionen vollziehen sich bei allen bis jetzt untersuchten 1-Diazo-2-naphtholsulfonsäuren und scheinen spezifisch für diese Körperklasse zu sein. So erhält man aus der Diazoniumverbindung der 1-Amino-2-naphthol-6-sulfonsäure, dem „Eikonogen“ des Handels, die 2-Naphthol-1,6-disulfonsäure VIII, die auch nach *K. H. Engel* durch Sulfuration von β -Naphthol in

¹⁾ 2,4-Naphtholsulfonsäure kann aus 2,4,8-Naphtholdisulfonsäure nach *P. Friedländer*, *B.* **26**, 3028 (1893) (siehe auch D.R.P. 255 724, 233 934) erhalten werden, oder durch Verkochen der Diazoverbindung der 2-Naphthylamin-4-sulfonsäure oder durch reduzierende Verkochung mit Alkohol der 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfonsäure (*J. Soc. Chem. Ind.* **42**, T. 97 (1923)).

Gegenwart von Borsäure erhalten werden kann¹⁾. In der Hydrolyse bildet sich daraus quantitativ *Schäffer-Säure* IX.



Analog verhalten sich auch die bromierte bzw. die chlorierte 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfonsäure; es bilden sich die 6-Brom- bzw. 6-Chlor-2-naphthol-1,4-disulfonsäuren (X und XI) und durch Hydrolyse daraus 6-Brom- bzw. 6-Chlor-2-naphthol-4-sulfonsäure (XII und XIII), von denen die Bromderivate im experimentellen Teil näher beschrieben sind.



Die Säuren XII und XIII lassen sich auch aus der 6-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure nach *Sandmeyer* darstellen.

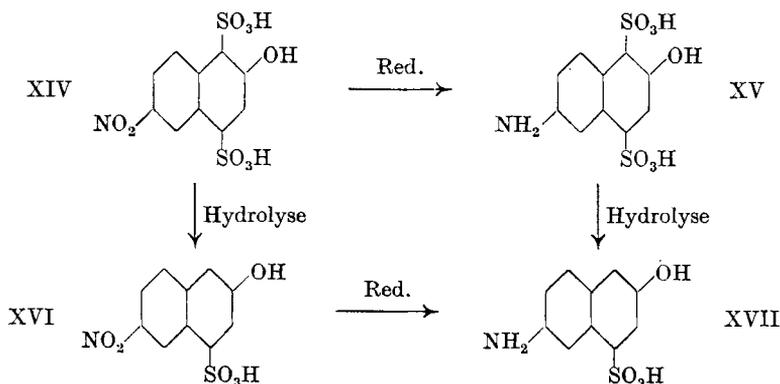
Besonders interessant, vor allem auch in technischer Hinsicht, verhält sich bei dieser neuen Reaktion die 6-Nitro-1-diazo-2-naphthol-4-sulfonsäure, die „Nitrodiazosäure“. Im Gegensatz zur Diazosäure bildet sie mit Natriumsulfit ein stabiles Additionsprodukt, das sich aus Wasser in glänzenden braunroten Nadeln der Zusammensetzung $C_{10}H_5O_9N_3S_2Na_2 + 3 H_2O$, bzw. $C_{10}H_7O_{10}N_3S_2Na_2 + 2 H_2O$ kristallisieren lässt, vgl. Formel III—V.

Durch Verkochen entsteht aus dieser Additionsverbindung in ziemlich guter Ausbeute die 6-Nitro-2-naphthol-1,4-disulfonsäure XIV. Sie bildet zwei Reihen von Salzen. Rein dargestellt und analysiert wurden das leicht verwitternde Octahydrat und das beständige Hexahydrat des Trinatriumsalzes, ferner das Dinatriumsalz mit 2 Mol Krystallwasser. Ihre Reduktion nach *Béchamp* führt zur 6-Amino-2-naphthol-1,4-disulfonsäure XV, die durch eine intensiv grüne Fluoreszenz ihrer neutralen wässrigen Lösungen charakterisiert ist.

Sowohl die Nitro- wie die Amino-naphtholdisulfonsäure lassen sich mit verdünnten Mineralsäuren hydrolysieren unter Bildung

¹⁾ K. H. Engel, Am. Soc. 52, 2835 (1930).

der zuerst von *Ruggli* beschriebenen 6-Nitro-2-naphthol-4-sulfonsäure XVI bzw. 6-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure XVII¹⁾.



Die isomeren 2-Diazo-1-naphtholsulfonsäuren, von denen zwei, nämlich die 2-Diazo-1-naphthol-4-sulfonsäure und die 2-Diazo-1-naphthol-4,8-disulfonsäure, näher untersucht wurden, geben mit Sulfit die einleitend erwähnten normalen Reaktionen aromatischer Diazoniumverbindungen, d. h. es entstehen in wechselnden Mengen Azonaphtholsulfonsäuren neben entsprechenden Hydrazinen, ferner 1-Naphtholsulfonsäuren, die sich bei der reduzierenden Verkohlung als Nebenprodukte bilden. Näheres siehe experimenteller Teil.

Zusammenfassend kann gesagt werden: der Ersatz der Diazo-Gruppe durch eine Sulfonsäuregruppe bei Diazo-naphtholsulfonsäuren mittelst Sulfit tritt nur dann ein, wenn die Diazogruppe die Stellung 1 und die Hydroxylgruppe die Stellung 2 einnimmt. Die Reaktion ist wohl bedingt durch die primäre Bildung eines Sulfit-Additionsproduktes. Damit ergibt sich auch eine verblüffende Analogie mit dem 1-Azo- bzw. 1-Nitroso- bzw. 1-Sulfonsäure-2-naphtholen, die mit Bisulfit ebenfalls Additionsverbindungen bilden, entgegen den Derivaten der 2,1-Reihe (*Woroshtzow'sche* Regel, siehe B. 62, 74 (1929)).

Experimenteller Teil.

A. Derivate der 1-Amino-2-naphthol-sulfonsäuren.

Sulfitadditionsverbindung der 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfonsäure (III—V),

250 g 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfonsäure 100% in Form ihres 45-proz. neutralen Natriumsalzes wurden in 500 cm³ Wasser angeschlämmt und mit 150 g Natriumsulfit (Theorie + 10%) versetzt. Der Brei färbte sich

¹⁾ P. *Ruggli*, *Helv.* 12, 1634 (1929); 13, 748, 756 (1930).

sofort rotorange. Nach Zugabe von 70 g Kochsalz wurde die kristalline Masse filtriert und getrocknet. Die Analyse auf Stickstoff und Schwefel ergab Werte, die auf ein Gemisch der Diazosäure und ihres Sulfit-Additionsproduktes deutete. Durch Umkrystallisieren aus Wasser verminderte sich der Schwefelgehalt; in der Mutterlauge konnte das abgespaltene Sulfit mit Jod direkt titriert werden. Nach mehrmaligem Umlösen wurde reines 1-diazo-2-naphthol-4-sulfonsaures Natrium erhalten.

Über den Einfluss des Sulfitüberschusses auf die Bildung der Diazosulfit-Additionsverbindung geben folgende Versuche Aufschluss: neutrale 0,2-n. Diazosäurelösung wurde mit verschiedenen Mengen Sulfit versetzt und nach 5 Stunden das freie Sulfit titrimetrisch mit Jod bestimmt.

Mol. „Diazosäure“	Mol. Sulfit	% an gebildeter Additionsverbindung
1	0,5	26
1	1	49
1	1,5	65
1	2	75
1	2,5	80
1	3	90
1	3,5	100

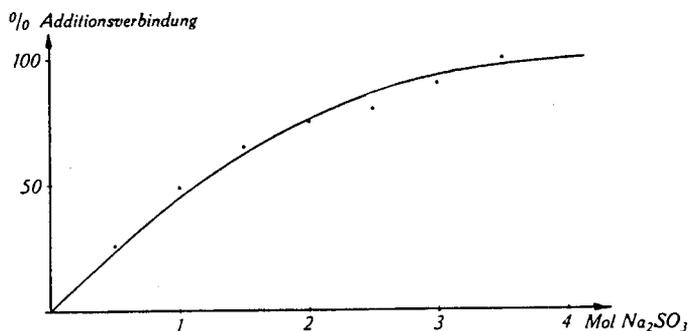


Fig. 1.

Sulfit-Additionsverbindung der 6-Nitro-1-diazo-2-naphthol-4-sulfonsäure.

1 Mol 6-Nitro-1-diazo-2-naphthol-4-sulfonsäure¹⁾ wurde in einem Liter Wasser angeschlämmt und unter Kühlung mit Natronlauge lackmusneutral gelöst. Nach Versetzen mit 1,5 Mol festem Natrium-

¹⁾ Die nach den Verfahren der D.R.P. 164 655, 169 683, 176 619 dargestellte Nitrosäure enthält noch beträchtliche Mengen von Schwefelsäure und Spuren von Salpetersäure. Sie wurde vor der Umsetzung mit 22-proz. Kochsalzlösung gewaschen und so bis auf Spuren von Mineralsäuren befreit. Hydraulisch gepresst lag sie als 65—70-proz. Paste vor.

sulfit färbte sich die klare Lösung augenblicklich dunkelorange, und nach kurzer Zeit fiel ein dicker Niederschlag aus. Er wurde abfiltriert und aus 60° warmem Wasser umkrystallisiert. Feine braunrote, glänzende Nadelchen.

Zur Analyse wurde 3mal wie oben aus Wasser umkrystallisiert und zur Gewichtskonstanz luftgetrocknet.

0,5 g Subst. gaben 0,493 g BaSO ₄			
4,21 g Subst. gaben 223 cm ³ N ₂ Diazostickstoff (17°, 741,5 mm)			
3 g Subst. gaben im Vakuum bei 11 mm und 160° 0,309 g H ₂ O			
C ₁₀ H ₅ O ₉ N ₂ S ₂ Na ₂ + 3H ₂ O	Ber. S 13,49	Diazo-N 5,89	H ₂ O 11,37%
	Gef. „ 13,50	„ 5,91	„ 10,25%

2-Naphthol-1,4-disulfonsäure (IV).

250 g 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfonsäure 100% (1 Mol) in Form des feuchten Natriumsalzes (ca. 50-proz.) wurden in 1 Liter Wasser angeschlämmt und mit 151 g gepulvertem, wasserfreiem Natriumsulfit 100% (1,2 Mol) versetzt. Die Masse färbte sich sofort orange und ging beim Erwärmen auf 40° klar in Lösung. Nach Zusatz von 5 g Kupferpulver und 1 g Kupfersulfat wurde rasch auf 100° erhitzt, wobei unter starkem Schäumen¹⁾ der Azostickstoff im Laufe von 1½—2 Stunden vollständig abgespalten wurde. (Probe auf eventuell noch vorhandene Diazoniumverbindung durch Kuppeln mit alkalischer Resorcinlösung: violette Färbung.)

Die durch Zugabe von Wasser auf 1 Liter gestellte grauviolette, stark alkalische Lösung wurde filtriert, bei 60° mit 150 g konz. Salzsäure deutlich kongosauer gemacht (SO₂-Entwicklung herrührend vom überschüssigen Sulfit) und mit 15% ihres Volumens an Kochsalz versetzt. Bald darauf fiel ein dicker Niederschlag hellvioletter Krystalle aus. Auf 5° gekühlt, filtriert und getrocknet, wurden 385 g 67-proz. 2-Naphthol-1,4-disulfonsäure als Dinatriumsalz erhalten, was einer Ausbeute von 85% entspricht. Die Fällung mit Kaliumchlorid anstelle von Kochsalz ergab eine Ausbeute von 95%.

Das Dinatriumsalz wurde aus Wasser umkrystallisiert: dünne, farblose Nadeln mit 3 Mol Krystallwasser, ebenso das Dikaliumsalz: grosse, schwachbraun gefärbte, gut ausgebildete, sechseckige Prismen. (Siehe Bilder 1—4, Tafel I.)

Das reine Dinatriumsalz ist im kalten Wasser leicht, im heissen sehr leicht löslich, etwas weniger das Dikaliumsalz. Diese Salze lassen

¹⁾ Um den lästigen Schaum zu beseitigen, wurde während der Umsetzung Luft in das Reaktionsgefäss eingeblasen. Noch besser kann die Schaumbildung wie folgt vermieden werden:

Die angeschlämmte Diazoniumverbindung wird langsam bei 100° in die wässrige Sulfitlösung (Theorie + 20%), die mit etwas Kupfer und Kupfersulfat versetzt ist, eingetragen, oder aber das neutrale Diazoniumsalz wird in Wasser angeteigt, mit den notwendigen Mengen Sulfit vermischt und das Gemisch langsam in siedendes Wasser mit Kupferpulver und Kupfersulfat gebracht. Die Reaktion kann so leicht geregelt und auch im grossen ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden.

sich aus ihren wässrigen Lösungen, die neutral reagieren und schwachblaue Fluoreszenz zeigen, durch die entsprechenden Alkalichloride annähernd quantitativ aussalzen. Mit Eisen(III)-chloridlösung liefern sie eine tiefe, schwarzviolette Färbung, welche beim Erwärmen schmutzgrün und schliesslich braun wird.

Zur Analyse wurde das Dinatriumsalz 3mal aus Wasser umkrystallisiert und an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

	0,4208 g Subst. gaben	0,4922 g	BaSO ₄	
	0,50 g Subst. gaben	0,1788 g	Na ₂ SO ₄	
	1,0 g Subst. gab	0,14 g	H ₂ O	
C ₁₀ H ₆ O ₇ S ₂ Na ₂ + 3 H ₂ O	Ber. S	15,95	Na	11,45
	H ₂ O			13,45%
	Gef. „	16,05	„	11,58
				14,0%

2-Naphthol-4-sulfonsäure.

Die neue Darstellung dieser bekannten Säure, die zugleich zur Aufklärung der Konstitution unserer Disulfonsäure beitrug, wurde wie folgt ausgeführt:

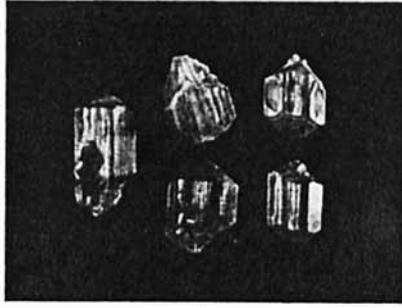
304 g 2,1,4-Naphtholdisulfonsäure 100% (1 Mol) als 75—80-proz. Dikaliumsalz wurden 10 Stunden lang mit 600 g 5-proz. Schwefelsäure zum Sieden (103—104°) erhitzt. Die schwach violett gefärbte Lösung enthielt 93% der Theorie an 2,4-Naphtholsulfonsäure. Die Bestimmung der Ausbeute erfolgte durch Kupplung mit n-Diazoanilin in sodaalkalischer Lösung. Da die Säure, wie bekannt, sehr leicht löslich ist, kann sie nur durch Eindampfen in fester Form erhalten werden. Für die meisten Zwecke kann die Lösung direkt verwendet werden. Eine quantitative Abspaltung der 1-Sulfonsäuregruppe aus 2,1,4-Naphtholdisulfonsäure konnte auch durch einfache Hydrolyse erreicht werden. 2 g reines Dinatriumsalz + 3 H₂O (M = 402,3) wurden 5 Stunden lang mit 50 cm³ Wasser im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde herausgespült und das entstandene Natriumbisulfat mit n. Natronlauge titriert und als Bariumsulfat bestimmt.

2 g C ₁₀ H ₆ O ₇ S ₂ Na ₂ + 3 H ₂ O	Ber. n. NaOH	4,97 cm ³	BaSO ₄	1,161 g
	Gef. „	5	„	1,155 g

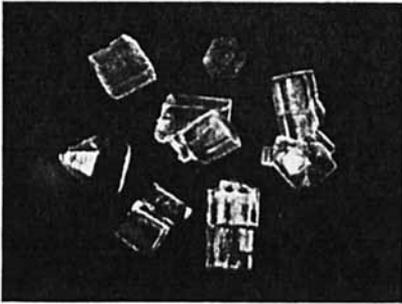
2-Naphthol-1,6-disulfonsäure (VIII).

1 g-Mol Diazoniumverbindung der 1-Amino-2-naphthol-6-sulfonsäure wurde analog der 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfonsäure mit Sulfit in der Hitze behandelt. Nachdem der Diazostickstoff vollständig abgespalten war (Resorcinprobe), wurde die dunkle Lösung filtriert, mit Salzsäure kongosauer gestellt und gekühlt. Der gebildete Niederschlag, 65 g, aus Wasser umkrystallisierbar, erwies sich identisch mit der 2-Naphthol-6-sulfonsäure, der sog. *Schäffer-Säure*. Aus der Mutterlauge wurden durch Aussalzen mit Kaliumchlorid (15% des Volumens) 140 g 2-Naphthol-1,6-disulfonsäure erhalten: aus Wasser weisses, krystallinisches Pulver mit 3 Mol Krystallwasser.

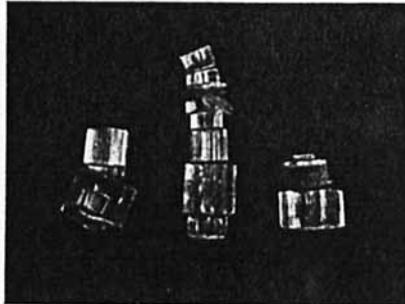
Tafel I.



1



2



3



4

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,7398 g Subst. gaben 0,9966 g BaSO₄
 1 g Subst. gab 0,499 g Na₂SO₄
 C₁₀H₆O₇S₂Na₂ Ber. S 18,4 Na 13,2%
 Gef. „ 18,46 „ 12,95%

Krystallwasserbestimmung der luftgetrockneten Substanz:

1 g Subst. gab 0,14 g H₂O
 C₁₀H₆O₇S₂Na₂ + 3 H₂O Ber. H₂O 13,44 Gef. H₂O 14,0%

Diese auf neuem Wege dargestellte 2-Naphthol-1,6-disulfonsäure ist in allen ihren Eigenschaften identisch mit dem von *K. H. Engel* beschriebenen Produkt der Sulfuration von β -Naphthol in Gegenwart von Borsäure¹⁾. Sie lässt sich nach den bereits erwähnten verschiedenen Verfahren leicht zur *Schäffer*-Säure hydrolysieren.

6-Brom-2-naphthol-1,4-disulfonsäure (X).

1,2 g Mol 6-Brom-1-diazo-2-naphthol-4-sulfonsäure, dargestellt nach Beispiel 1 des D. R. P. 236 656, Frdl. 10, 788, als 78-proz. Paste wurde mit 1000 cm³ Wasser angeschlämmt und bei gewöhnlicher Temperatur mit Natronlauge bis zum Verschwinden der Kongoreaktion neutralisiert. Nach Zugabe von 160 g Natriumsulfit 100% (1,2 Mol) entstand alsbald ein orangefarbener Niederschlag: feine Nadeln der Sulfit-Additionsverbindung. Nach einstündigem Rühren wurde die homogene Anschlämmung in kleinen Portionen in der Zeit von 2 Stunden in eine Lösung von 50 g Sulfit, 4 g Kupfersulfat und 5 g Kupferpulver in 1000 cm³ Wasser bei Siedetemperatur eingetragen. Die Stickstoffabspaltung war nach kurzer Zeit beendet, wie die Kupplungsprobe mit Resorcin zeigte. Nach Entfärben der dunklen Reaktionslösung mit etwas Hyposulfit (Na₂S₂O₄) wurde filtriert (Vol. = 1200 cm³), bei 60° mit Salzsäure deutlich kongosauer gestellt und mit 120 g Kochsalz ausgesalzen. Es liessen sich 370 g einer grauen Krystallmasse gewinnen mit einem Bromgehalt von 23,5% entsprechend einer Ausbeute an Brom-naphtholdisulfonsäure von 58% der Theorie. Das Dinatriumsalz ist leichtlöslich in Wasser und krystallisiert daraus in derben, farblosen Krystallen mit 1 Mol Krystallwasser. Seine wässrige Lösung zeigt schwachblaue Fluoreszenz, mit Eisen(III)-chlorid tiefe, schwarzviolette Färbung.

1 g Subst. lufttrocken gab 1,0104 g BaSO₄
 1 g Subst. lufttrocken gab 0,2962 g Na₂SO₄
 2 g Subst. lufttrocken gaben 0,08 g H₂O
 0,4349 g Subst. lufttrocken verbrauchten 9,5 cm³ 0,1-n. Hg(NO₃)₂
 C₁₀H₅O₇S₂BrNa₂ + H₂O Ber. S 14,3 Na 10,3 H₂O 4,03 Br 17,47%
 Gef. „ 13,85 „ 9,6 „ 4,0 „ 18,0%

In ihren Reaktionen verhielt sich die neue Säure ähnlich der oben beschriebenen 2-Naphthol-1,4-disulfonsäure.

¹⁾ loc. cit.

6-Brom-2-naphthol-4-sulfonsäure (XII).

Die Herstellung erfolgte durch 6-stündiges Erhitzen (Sieden) von 100 g der oben erwähnten rohen ca. 70-proz. Brom-naphthol-disulfonsäure mit 300 g 10-proz. Schwefelsäure. Zur Aufarbeitung wurde mit 78 g Calciumcarbonat gekalkt, mit 15 g Soda versetzt, filtriert und neutral im Vakuum eingedampft; es blieben zurück 121 g Rohprodukt in Form von grauen, sehr leicht wasserlöslichen Krystallen. Die Reindarstellung gelang infolge der grossen Löslichkeit nur mit Verlusten, wie folgt: Der Rückstand wurde in 250 cm³ Wasser gelöst, mit Tierkohle filtriert und darauf mit 250 cm³ reiner Salzsäure von 37 % versetzt, der Niederschlag filtriert und die Fällung mit 150 cm³ Wasser und 300 cm³ reiner Salzsäure wiederholt. Nach Entfernen der Salzsäure im Vakuum wurde noch zweimal aus wenig Wasser umkrystallisiert. Erhalten 22 g eines grauweissen krystalinischen Pulvers.

0,3272 g Subst. gaben	0,2182 g BaSO ₄			
1 g Subst. gab	0,184 g Na ₂ SO ₄			
2 g Subst. gaben	0,159 g H ₂ O			
0,3546 g Subst. verbrauchten	10,4 cm ³ 0,1-n. Hg(NO ₃) ₂			
C ₁₀ H ₆ O ₄ SBrNa + 1 ½ H ₂ O	Ber. S 9,10	Na 6,22	H ₂ O 7,70	Br 22,7%
	Gef. „ 9,13	„ 6,53	„ 7,95	„ 23,5%

Darstellung aus 2-Amino-6-naphthol-8-sulfonsäure.

0,3 Mol. 2-Amino-6-naphthol-8-sulfonsäure in 700 cm³ Wasser mit Soda neutral gelöst, wurden mit 63 g Natriumnitrit 33,3% versetzt und innert 1¾ Stunden zu 162 g Bromwasserstoffsäure 60% (1,2 Mol) + 400 ccm Wasser bei 0—5° zugetropft. Nach 2 Stunden wurde der gelbe Brei filtriert und mit 60 cm³ 20-proz. Bromwasserstoffsäure gewaschen und innert ½ Stunde in 150 g Bromwasserstoffsäure 60%, 300 cm³ Wasser, 10 g Kupfer(I)-bromid und 10 g Kupferpulver bei 95° eingetragen, wobei Stickstoff abgespalten wurde. Nach dem Filtrieren mit Tierkohle wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet bis zur vollständigen Fällung der Kupferionen, im Vakuum eingeengt und neutralisiert, und das Ganze wie oben aus Wasser durch Fällung mit konz. Salzsäure gereinigt. Erhalten wurden 52 g Brom-naphtholsulfonsäure, die in allen ihren Eigenschaften mit der oben beschriebenen identisch war.

6-Nitro-2-naphthol-1,4-disulfonsäure (XIV).

1 g Mol der bereits beschriebenen Additionsverbindung von Natriumsulfit mit 6-Nitro-1-diazo-2-naphthol-4-sulfonsäure wurde in Form der primär erhaltenen dicken Paste in eine siedende Lösung von 50 g Natriumsulfit in 1500 cm³ Wasser in Gegenwart von Kupferpulver und Kupfersulfat eingetragen. In kurzer Zeit war der Diazostickstoff abgespalten. Die tiefbraune Lösung wurde auf 1500 cm³ eingedampft und mit Natriumchlorid ausgesalzen. Es schieden sich in einer Ausbeute von 60 % feine braune Nadeln ab, die beim Umkrystallisieren aus Wasser in kleine leuchtende orangerote Prismen, ein Octahydrat des Trinatriumsalzes der 6-Nitro-2-naphthol-1,4-disulfonsäure übergingen. Beim Trocknen an der Luft bis zur Gewichtskonstanz verwittrte das Octahydrat zu einem orangeroten Pulver, dem beständigen, in Wasser leicht löslichen Hexahydrat.

Durch Ansäuern des Trinatriumsalzes mit Salzsäure entstand das Dinatriumsalz mit 2 Mol Krystallwasser, aus Wasser hellgelbe, flache Prismen bzw. Blättchen, ziemlich schwerlöslich.

Zur Analyse des Octahydrates wurden die frisch bereiteten Krystalle möglichst rasch mit Filtrierpapier von der anhaftenden Mutterlauge befreit und abgewogen und bis zur Gewichtskonstanz an der Luft getrocknet.

1,130 g Subst. verloren in einigen Tagen 0,066 g H₂O.

$C_{10}H_4O_9NS_2Na_3 + 8 H_2O$ Ber. für 2 H₂O 6,4 %
Gef. „ 2 „ 5,85%

Die Analyse des gewichtskonstanten Hexahydrates ergab:

1 g Subst. gab 0,9154 g BaSO₄

1 g Subst. gab 0,388 g Na₂SO₄

1 g Subst. gab 0,205 g H₂O

1 g Subst., reduziert, verbrauchte 19,2 cm³ 0,1-n. NaNO₂

$C_{10}H_4O_9NS_2Na_3 + 6 H_2O$ Ber. S 12,25 Na 13,2 H₂O 20,7% Mol.-Gew. 523,3
Gef. „ 12,52 „ 12,56 „ 20,5% „ „ 521

Zur Analyse des Dinatriumsalzes wurde ebenfalls bis zur Gewichtskonstanz luftgetrocknet.

0,5 g Subst. gaben 0,1608 g Na₂SO₄

1 g Subst. verlor 0,0850 g H₂O (Vakuum 105°)

$C_{10}H_5O_9NS_2Na_2 + 2 H_2O$ Ber. Na 10,72 H₂O 8,45%
Gef. „ 10,42 „ 8,50%

Neben den Natriumsalzen wurden dargestellt:

Dikaliumsalz: dünne, hellgelbe Prismen, in Wasser ziemlich schwer löslich.

Diammoniumsalz: lange, feine, fast farblose Nadeln, in Wasser ziemlich schwer löslich.

Dibariumsalz: schwer lösliche, orange-gefärbte Schuppen.

6-Nitro-2-naphthol-4-sulfonsäure (XVI).

Die neue Darstellung dieser bekannten Säure¹⁾ erfolgte durch 20-stündiges Kochen von 60 g Dinatriumsalz der 6-Nitro-2-naphthol-1,4-disulfonsäure in 200 cm³ Schwefelsäure 10%. Aus der erhaltenen braunen Lösung krystallisierte nach dem Erkalten und Versetzen mit 15 g Kaliumchlorid 54 g einer gelben Substanz aus, die mit der bekannten 6-Nitro-2-naphthol-4-sulfonsäure identifiziert wurde. Ihre Reduktion mit Eisen nach *Béchamp* zur ebenfalls bekannten 6-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure ist zur Identifizierung besonders geeignet infolge der charakteristischen intensiven reinblauen Fluoreszenz ihrer Alkalisalze in wässriger Lösung.

6-Amino-2-naphthol-1,4-disulfonsäure (XV).

Zur Reduktion der oben beschriebenen 6-Nitro-2-naphthol-1,4-disulfonsäure wurden 0,5 g Mol des gereinigten Trinatriumsalzes in 800 cm³ Wasser gelöst, mit Essigsäure angesäuert und innert 1 Stunde in eine Mischung von 700 cm³ Wasser, 300 g Eisen, 10 cm³ Eisessig

¹⁾ P. Ruggli, Helv. 12, 1042 (1929).

und 3 cm³ Salzsäure konz. bei 95—98° eingetropft. Nach 2-stündigem Rühren bei Siedehitze wurde mit Soda schwach alkalisch gestellt und filtriert. Aus dem fast farblosen Filtrat schied sich nach Kühlung, Versetzen mit Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion und Ausfällen mit 10% des Volumens an Kochsalz ein weisser, dicker Niederschlag des Natriumsalzes der 6-Amino-2-naphthol-1,4-disulfonsäure aus, das aus Wasser als mikrokrystallines Pulver erhalten wird. Charakteristisch für die neue Säure ist die stark grüne Fluoreszenz der Alkalisalze in wässriger Lösung. Eisen(III)-chlorid gibt eine violette Färbung, die rasch nach grün umschlägt.

0,543 g Subst. (lufttrocken)	gaben 0,7108 g BaSO ₄			
1,00 g Subst. (lufttrocken)	gaben 0,2048 g Na ₂ SO ₄			
0,2165 g Subst. (lufttrocken)	gaben 7,7 cm ³ N ₂ (15°, 738 mm)			
1,0 g Subst. (lufttrocken)	gab 0,055 g H ₂ O			
C ₁₁ H ₈ O ₇ NS ₂ Na + H ₂ O	Ber. S 17,9	Na 6,42	N 3,91	H ₂ O 5,03%
	Gef. „ 17,94	„ 6,63	„ 3,9	„ 5,5%

6-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure (XVII).

Analog der 2-Naphthol-1,4-disulfonsäure lässt sich auch bei der 6-Amino-Verbindung die 1-Sulfonsäuregruppe abspalten z. B. durch 4-stündiges Kochen mit 30% Schwefelsäure. In quantitativer Ausbeute und grosser Reinheit entsteht die bekannte 6-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure (vgl. *Ruggli* loc. cit.).

B. Derivate der 2-Amino-1-naphtholsulfonsäuren.

Umsetzung von 2-Diazo-1-naphthol-4-sulfonsäure mit Sulfit.

0,15 Mol 2-Diazo-1-naphthol-4-sulfonsäure in 300 cm³ Wasser angeschlämmt und mit Soda lackmusneutral gestellt, wurde mit 30 g Natriumsulfit, 1 g Kupfersulfat und 2 g Kupferpulver versetzt und langsam zum Sieden gebracht. Unter nur geringer, von Schäumen begleiteter Stickstoffabspaltung färbte sich die Reaktionsmasse tief violettbraun. Es wurde weiter 2 Stunden lang bei Siedetemperatur gerührt und die auf 250 cm³ eingeeengte Flüssigkeit von Verunreinigungen (Cu) abfiltriert und mit 40 g Kaliumchlorid versetzt, gekühlt und filtriert. Es wurden 6,2 g eines schwarzvioletten kupferhaltigen Pulvers erhalten, welches Wolle und Seide rotviolett färbte¹⁾.

Ein aliquoter Teil des Filtrates wurde auf seinen Stickstoffgehalt quantitativ geprüft. Im ganzen waren noch 1,3 g Stickstoff vorhanden (rund 0,1 Mol). Eine genaue Bestimmung ergab einen Gehalt von 0,047 Mol Hydrazin-naphtholsulfonsäure.

¹⁾ Dieser Farbstoff dürfte, aller Wahrscheinlichkeit nach, die Kupferverbindung der nach *Lange* (D.R.P. 78 225) entstandenen 1,1'-Dioxy-2,2'-azonaphthalin-4,4'-disulfonsäure sein.

Ein weiterer aliquoter Teil des Filtrates liess sich mit diazotierter Sulfanilsäure kuppeln, und zwar zu 0,075 Mol. Der isolierte Farbstoff erwies sich identisch mit dem Monoazofarbstoff Sulfanilsäure-azo-*Neville-Winter*-Säure. Die gesuchte 1-Naphthol-2,4-disulfonsäure konnte nicht gefunden werden; die Bildung wäre auch nicht erklärlich, da ja die Reaktionsprodukte Farbstoff + Hydrazin-naphtholsulfonsäure + 1,4-Naphtholsulfonsäure molar der eingesetzten Diazo-naphtholsulfonsäure entsprechen.

Umsetzung von 2-Diazo-1-naphthol-4,8-disulfonsäure mit Sulfit.

0,5 Mol 2-Diazo-1-naphthol-1,8-disulfonsäure, als ca. 40-proz. Paste, wurde in 1 Liter Wasser angeschlämmt, mit 15-proz. Natronlauge neutralisiert und mit 0,5 Mol Natriumsulfit versetzt, wobei sich die Masse orange färbte.

Innert ca. 2 Stunden wurde das Ganze in 600 cm³ Wasser, 0,5 Mol Sulfit, 4 g Kupferpulver und 4 g Kupfersulfat unter Rühren bei Siedehitze eingetragen. Erst nachdem ca. $\frac{3}{4}$ der gesamten Menge eingetragen war, begann eine leichte Stickstoffabspaltung. Die Reaktionsflüssigkeit blieb noch ca. $\frac{1}{2}$ Stunde orange, dann schlug die Farbe nach rot und schliesslich nach violett um. Nach 4-stündigem Erhitzen auf Siedetemperatur wurde das Ganze filtriert. Auf dem Filter blieb ein dunkelvioletter Niederschlag, welcher aus heissem Wasser umgelöst 62 g eines violetten Farbstoffes ergab¹⁾.

Die Mutterlauge, mit Tierkohle filtriert und mit Salzsäure stark angesäuert, schied einen feinen hellvioletten Niederschlag aus, der aus Wasser viermal umgelöst, 8 g hellrote, kleine Krystalle lieferte. Sie erwiesen sich durch die blaue Eisen(III)-chloridreaktion und durch den p-Chloranilin-Farbstoff als vollkommen identisch mit der 1-Naphthol-4,8-disulfonsäure. Weitere Reaktionsprodukte konnten bis anhin nicht gefasst werden.

Die Behandlung von 1-Diazo-2-naphthol mit Sulfit und Kupfer in der Hitze lieferte nicht weiter untersuchte Harze neben β -Naphthol. 2-Naphthol-1-sulfonsäure konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden

Vorliegende Arbeit wurde in den wissenschaftlichen Laboratorien der *J. R. Geigy A.G.* ausgeführt.

Herrn Dr. *P. Läuget* möchten wir auch an dieser Stelle für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Basel, J. R. Geigy A.-G.

¹⁾ Es handelt sich auch hier um einen kupferhaltigen Farbstoff, welcher Seide und Wolle aus saurem Bade in schönen, lichtechten Tönen anfärbt. Analog dem aus 2-Diazo-1-naphthol-4-sulfonsäure entstandenen Farbstoff dürfte hier die Kupferverbindung der 1,1'-Dioxy-2,2'-azonaphthalin-4,4', 8,8'-tetrasulfonsäure vorliegen.