

Zur Kenntnis der Sulfuration von 1,8-Naphthylaminsulfosäure.

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH
ZUR ERLANGUNG
DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT
VORGELEGT VON
ALEXANDER KARL WIELOPOLSKI
AUS CHROBERZ (POLEN).

Referent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz.
Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka.

LINZ, 1936.

Im Selbstverlage. — Druck der Buch- und Steindruckerei J. Wimmer, Linz. 5635 36

Leer - Vide - Empty

DEM ANDENKEN
MEINER LIEBEN MUTTER.

Leer - Vide - Empty

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem
hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H. E. FIERZ-DAVID

für die wohlwollende Unterstützung und das rege Interesse, das er mir bei dieser Arbeit zuteil werden ließ,
meinen aufrichtigen, bleibenden Dank auszusprechen.

Leer - Vide - Empty

SACHVERZEICHNIS.

	Seite
I. Allgemeiner Teil.	
Einleitung	9
Die 1-Aminonaphthalin-4,8-disulfosäure	13
Die 1,8-Naphthsultam-2,4-disulfosäure	17
Die 1-Amino-8-oxynaphthalin-2,4-disulfosäure	21
II. Experimenteller Teil.	
Darstellung der 1-Aminonaphthalin-4,8-disulfosäure	23
Darstellung der 1,8-Naphthsultam-2,4-disulfosäure	35
Darstellung der 1-Amino-8-oxynaphthalin-2,4-disulfosäure	44
III. Eigenschaften der hergestellten Säuren.	
1-Aminonaphthalin-2,4-disulfosäure und ihre Salze	49
1,8-Naphthsultam-2,4-disulfosäure und ihre Salze	50
1-Amino-8-oxynaphthalin-2,4-disulfosäure und ihre Salze	50
IV. Anhang.	
Einleitung	52
Darstellung der 1-Acetonaphthalid-8-sulfosäure	54
Sulfuration der 1-Acetonaphthalid-8-sulfosäure	58
Lebenslauf	63

Leer - Vide - Empty

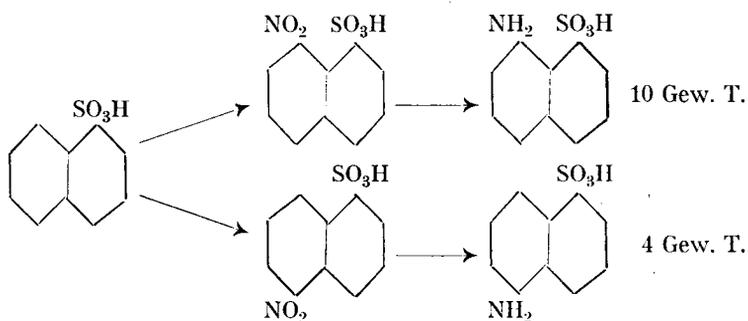
I

Allgemeiner Teil.

Einleitung.

Die 1-Amino-8-sulfosäure, die auch Peri-, Erdmann'sche, Schoellkopf'sche oder Monosulfosäure S heißt, wird zusammen mit der Laurent'schen Säure (1,5-Naphthylaminsulfosäure) gewonnen.¹⁾ Sie entsteht jedoch in viel größeren Mengen als die gleichzeitig gebildete 1,5-Naphthylaminsulfosäure. (10 Gew.-Teile 1,8-Säure auf 4 Gew.-Teile 1,5-Säure.) Darum übertrifft die Produktion der Perisäure das Handelsbedürfnis.

Formel I.



Die Monosulfosäure S wird zur Herstellung verschiedener Zwischenprodukte der Farbenindustrie verwendet. Von diesen sind technisch wichtig:

einige Arylderivate dieser Säure, von welchen erwähnenswert ist die Phenylperisäure,²⁾ die zur Herstellung von früher wichtigen, marineblauen Farbstoffen³⁾ diente. Diese jedoch sind — in neuerer Zeit — durch bessere Farbstoffe der Alizarinreihe nach und nach verdrängt worden;

ferner das 1,8-Naphthsulton,⁴⁾ das in Form seiner Sulfosäure mit Azokomponenten sehr reine und lichtechte Farbstoffe gibt. Auch diese haben in den letzten Jahren an Bedeutung verloren;

schließlich die 1-Aminonaphthalin-4,8-disulfosäure⁵⁾ und die 1-Amino-8-naphthol-2,4-disulfosäure,⁶⁾ die für Farbstoffe sehr wichtige Komponenten sind. Dabei ist zu vermerken, daß die Darstellung der beiden letztgenannten Produkte nach den in der Patentliteratur stehenden Angaben nicht einwandfrei durchgeführt werden kann.

Die Anzahl und die Wichtigkeit der in der Technik existierenden Naphthylaminsulfosäuren ist außerordentlich groß. Aus diesem Grunde wurden schon seit einigen Jahren an der hiesigen Technischen Hochschule eine Reihe von Arbeiten ausgeführt, die sich mit der Sulfuration des Naphthalins befaßten. Sie sollten die Lücken der wissenschaftlichen und der technischen Literatur, die in diesem Gebiete zahlreich sind, ausfüllen und die falschen Angaben korrigieren.

Deswegen ist die führende Idee auch dieser Arbeit, die bis jetzt vorhandenen Vorschriften für die Sulfuration der Perinaphthylaminsulfosäure nachzuprüfen und für die Technik brauchbare Sulfurationsmethoden auszuarbeiten, um damit eine größere Verwertungsmöglichkeit für diese Säure ausfindig zu machen.

Die Darstellung der Naphthylaminsulfosäuren geschieht unter anderem durch die Reduktion der Nitronaphthalinsulfosäuren, oder durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure oder anderen Sulfierungsmitteln auf die Naphthylamine, bzw. Naphthylaminsulfosäuren.

In dieser Arbeit wurde die zweite Methode gewählt, und zwar, weil die Einwirkung des Oleums auf die leicht und in guter Ausbeute erhältliche 1-Aminonaphthalin-8-sulfosäure bis jetzt nicht einwandfrei aufgeklärt wurde.

Die ältere Patentliteratur⁷⁾ gibt an, daß die Sulfuration der Perisäure mit 10, bzw. 40prozentigem Oleum bei Wasserbadtemperatur einheitlich zu der Disulfosäure S, bzw. zu der 1,8-Naphthsultam-2,4-disulfosäure führt.

In dieser Arbeit und in früheren in hiesigen Laboratorien ausgeführten Versuchen wurde einwandfrei festgestellt, daß diese Behauptungen den wahren Tatsachen nicht entsprechen. Die Perisäure verhält sich nämlich bei Einwirkung von Oleum vollkommen anders als die 1-Naphthylamin-4,8-disulfosäure. Sie wird durch Oleum schon in der Kälte und erst recht in der Wärme unter Dunkelfärbung und SO₂-Entwicklung weitgehend oxydiert, und es entstehen nur kleine und schwer isolierbare Mengen von Disulfosäure S und 1,8-Naphthsultam-2,4-disulfosäure.

Es ist merkwürdig, daß in allen bis jetzt erschienenen Arbeiten über die Sulfierung der Perisäure nirgends die oxydierende Wirkung des Oleums auf diese Säure beobachtet wurde. Allerdings findet man die Beschreibung dieser Reaktion nur in den Originalarbeiten des letzten Jahrhunderts.

Es mußte eine Ursache, die diese Oxydation verhinderte, da gewesen sein, und sie konnte nur in Beimischungen im Ausgangsmaterial liegen. Eine solche Verunreinigung war nur unter anorganischen Salzen zu suchen. Bei der eingehenden Untersuchung dieser Reaktion wurde die Beobachtung gemacht, daß die geschilderte Oxydationswirkung des Oleums durch Zusatz von Kochsalz oder Natriumsulfat stark gemildert, aber praktisch nicht vollständig unterdrückt werden kann. Damit schien die Ueberlegung richtig, daß die früheren Ver-

suche mit unreinem Ausgangsmaterial durchgeführt wurden. Daraus konnte man schließen, daß die in den älteren Patenten angegebenen Methoden bei Verwendung solcher Ausgangsstoffe einwandfrei anwendbar sind. Jedoch eine weitere, überraschende Tatsache, die die Richtigkeit dieser Vorschriften widerlegt, hat sich im Laufe dieser Arbeit ergeben. Die gemäß D. R. P. **40.571** ausgeführte Sulfierung der Perisäure führt in beträchtlichem Maße zur Umlagerung dieser Säure in die Naphthionsäure. Da sich diese nicht wieder in 8-, sondern in 6- und 7-Stellung weiter sulfieren läßt, entsteht ein Gemisch von weiteren Sulfierungsprodukten der Naphthionsäure, aus welchem die Gewinnung einheitlicher Produkte technisch kaum durchführbar sein dürfte.

An Hand dieser Arbeit wird man jedoch sehen können, daß man die als unbrauchbar erwiesenen Angaben der D. R. P. **40.571**, **79.566** und **80.668**, zu überaus vorteilhaften Sulfierungsvorschriften für die 1-Amino-8-sulfosäure hat ausarbeiten können.

¹⁾ Laurent. C. r. **31**. 538. Schoellkopf. D. R. P. **40.571**. **1**. 393. Schulz. B. **20**. 3162. Erdmann. A. **247**. 318, **275**. 274. Fierz-Weissenbach Helv. **3**. 305. C. 1926. I. 497. F. P. 560.818. C. 1932. II. 1938. Fierz-David. Grund. Op. d. Farbenchemie Aufl. III. S. 35.

²⁾ F. Bayer & Co. D. R. P. **70.349**. **3**. 513. F. Bayer & Co. D. R. P. **170.630**. **8**. 168. Fierz-David. Grund. Op. d. Farbenchemie Aufl. III. S. 37.

³⁾ Fierz-David. Künstl. Org. Farbstoffe 142, 129. D. R. P. 96.083. **4**. 740. D. R. P. 108.546. **5**. 497. D. R. P. 75.571. **4**. 717. D. R. P. 118.655. **6**. 847.

⁴⁾ Schulz. B. **20**, 3162. Bernthsen. B. **23**, 3088.

⁵⁾ Siehe unten.

⁶⁾ Siehe unten.

⁷⁾ D. R. P. **40.571**. **1**. 393.

Die 1-Aminonaphthalin-4,8-disulfosäure.

(1-Aminonaphthalin-disulfosäure S oder δ .)

Es ist schon in der Einleitung gesagt worden, daß die vorliegende Arbeit sich mit der Untersuchung des Verlaufes der Sulfuration der 1-Aminonaphthalin-8-sulfosäure befaßt.

Das erste erwähnenswerte Produkt dieser Sulfierung ist die Disulfosäure S. Diese Säure, die ein Derivat der 1,5-Naphthalindisulfosäure ist, kann auf verschiedenen Wegen hergestellt werden. Entweder gewinnt man sie mit Hilfe der Sulfuration der Perinaphthylaminsulfosäure⁸⁾ oder ihrer Acetylverbindung,⁹⁾ oder dann aus dem Gemisch der 1,5- und 1,6-Naphthalindisulfosäuren durch weitere Sulfierung, Nitrierung und Reduktion der erhaltenen 1-Nitronaphthalin-4,8- und 3,8-disulfosäuren, welche sich durch Kristallisation der Natriumsalze voneinander trennen lassen. Die letzte Methode wurde schon früher im hiesigen Laboratorium ausgearbeitet und nachgeprüft.¹⁰⁾

Orientierungshalber wollen wir an dieser Stelle das Verwendungsgebiet für die Disulfosäure S in der Technik näher betrachten.

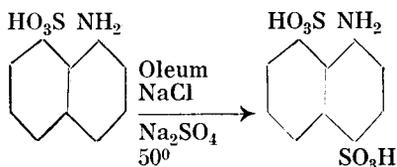
In erster Linie sind die aus der Disulfosäure S entstehenden 1-Amino-8-naphthol- und 1,8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäuren¹¹⁾ von großem Interesse. Diese zwei Derivate der Disulfosäure S spielten eine besonders wichtige Rolle in der Zeit, in der die durch die Patente geschützte H-säure nicht überall zugänglich war. Man hat als ihren Ersatz die Disulfosäure S in den Farbstoffen öfter verwendet, da sie Farbstoffe liefert, die denen aus der H-säure analog sind. Die aus der Aminonaphtholsulfosäure S hergestellten Farbstoffe sind meistens etwas weniger lichtecht als die aus H-säure, dagegen färben sie oft intensivere Töne und egalisieren auf der Faser

etwas besser. Seitdem die H-säure allgemein zugänglich ist, treten diese schönen Azofarbstoffe zurück.¹²⁾

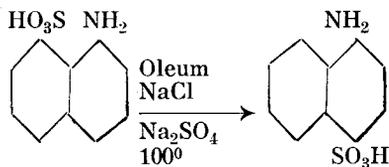
Ferner ist die Disulfosäure S ein wichtiges Zwischenprodukt für die Herstellung der 1,8-Naphthylsulfam-2,4-disulfosäure, bzw. Chicagosäure.

Nach diesem kurzen Ueberblick über die Herstellung und Verwendung der Disulfosäure S und vor dem experimentellen Teil ist es angezeigt, hier ein allgemeines Bild der Sulfuration der Perisäure zur 1-Aminonaphthalin-4,8-disulfosäure zu geben.

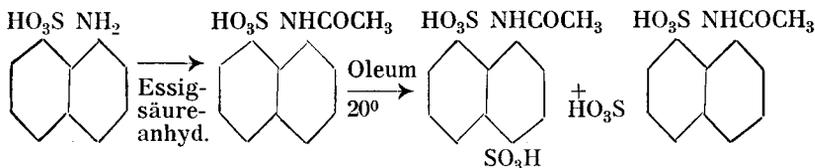
Formel II.



Formel III.



Formel IV.



Die grundlegende Methode für diese Reaktion liegt in der schon so oft erwähnten Patentschrift, der Schoellkopf Aniline and Chemical Company Buffalo, D. R. P. 40.571 vom 23. Dezember 1885, Frdl. 1, 393.

Dieses Patent besagt, daß die 1,8-Naphthylaminsulfosäure bei Wasserbadtemperatur mit Hilfe von 10prozentigem Oleum zu der 1-Aminonaphthalin-4,8-disulfosäure sulfiert wird.

Jedoch wird, wie oben (s. S. 11) erwähnt, die Perisäure durch 10prozentiges Oleum schon in der Kälte und

erst recht in der Wärme unter Dunkelfärbung weitgehend oxydiert; und diese oxydierende Wirkung des Oleums läßt sich durch Kochsalz oder Natriumsulfatzusatz beträchtlich unterdrücken. Die jeweils zugegebene Menge dieser Salze soll so gewählt sein, daß sie der freien Anhydridmenge genau entspricht. Die Einflüsse der beiden Salze auf den Verlauf der Sulfuration sind verschieden. Die Zugabe von Natriumchlorid unterdrückt die Oxydation bedeutend besser als die von Natriumsulfat, dafür bewirkt die letztere eine erheblich bessere Ausbeute an die Disulfosäure S.

NaCl, maximale Ausbeute: **53,9%** der Theorie.

Na₂ SO₄, maximale Ausbeute: **67,9%** der Theorie.

Die Beeinflussung der Sulfuration durch Zusatz von Natriumsulfat wurde schon früher bei Herstellung von Aminoanthrachinon-2-sulfosäure beobachtet.¹³⁾

Im weiteren gibt das oben genannte Patent für diese Reaktion die Temperatur von 90°—100° an.

In dieser Arbeit hat man beweisen können, daß diese Temperatur direkt ungünstig für die Bildung der Disulfosäure S ist. Sie führt zur Umlagerung der Perisäure in die Naphthionsäure. Die Bildung der Naphthionsäure konnte noch bei 60° bis 70°, allerdings in unbeträchtlichen Mengen, nachgewiesen werden. (Vergl. Formel III S. 14 und Tab. S. 31.). Als günstigste Temperatur für die Sulfierung der Perisäure zur Disulfosäure S erwies sich 50°. (Vergl. Formel II S. 14.) Eine tiefere Temperatur benötigte eine lange Sulfierungsdauer, wobei die Umsetzung des Ausgangsproduktes immer unvollständig blieb.

Die Umlagerung der 1-Aminonaphthalin-8-sulfosäure zur Naphthionsäure unter dem Einfluß von 10prozentigem Oleum ist eine neue und sehr interessante Beobachtung. Solche Umlagerungen zwischen den Naphthylaminsulfosäuren sind seit einer Reihe von Jahren genau beobachtet, untersucht und oft für technische Zwecke verwertet

worden. Die ersten Angaben über diesen Vorgang stammen von H. Erdmann.

Ihm gelang die Aufstellung einer Regel, die besagt, daß die Sulfogruppen im Naphthylaminkern durch den Einfluß von hochkonzentrierter Schwefelsäure im Uhrzeigersinne von Stellung 4 nach 5 und schließlich nach 6 verschoben werden.¹⁴⁾

Neuerdings ist es den Chemikern A. Wahl und G. Vermeylen gelungen, die analoge Eigenschaft bei Einwirkung von Schwefelsäure auf die Perisäure zu entdecken. Diese Umlagerung der Monosulfosäure S zu Naphthionsäure wurde in der letztgenannten Arbeit auch nur unter dem Einfluß von hochkonzentrierter, im Grenzfall 100prozentiger Schwefelsäure durchgeführt.¹⁵⁾ Diese Versuche sind in einer Tabelle geordnet, die übersichtshalber auf der Seite 31 wiedergegeben ist. Die weiteren Einzelheiten der Sulfuration der 1,8-Naphthylaminsulfosäure sind im experimentellen Teil dieser Arbeit geschildert.

⁸⁾ D. R. P. 40.571. 1. 393.

⁹⁾ F. Bayer & Co. 75.084. 3. 429.

¹⁰⁾ Agfa. D. R. P. 45.775. 2. 253. Agfa D. R. P. 43.125. 2. 378. Bernthsen B. 22, 3327. Armstrong u. Wynne. Proc. of Chem. Soc. 1890. 126. Armstrong u. Wynne. B. 24, 715. Bernthsen. B. 23, 3088. E. P. 161.859. C. 1921. IV. 260. R. F. Edelmann. Diss. Nr. 426, Zürich, E. T. H. A. W. Hasler. Diss. Nr. 342, Zürich, E. T. H. Russ. P. 33.153, C. 1934. II. 2287. Fierz-David. Grund. Op. d. Farbenchemie. Aufl. III. S. 38.

¹¹⁾ Siehe unten.

¹²⁾ Fierz-David. Künstl. Org. Farbstoffe. S. 137.

¹³⁾ I. G. D. R. P. 484.997. 16. 1248.

¹⁴⁾ H. Erdmann. A. 275, 192. H. Erdmann. B. 26, 3032. Chem. Fabr. Grün. D. R. P. 56.563. 2. 269. B. 10, 1304.

¹⁵⁾ A. Wahl u. G. Vermeylen. C. r. 184, 334. Bull. 41, 514—23.

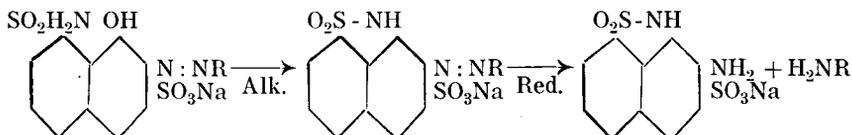
Die 1,8-Naphthsultam-2,4-disulfosäure.

(Naphthsultamdisulfosäure S.)

Durch die Arbeiten von Schulz, Erdmann, Bernthsen u. a. ist eine neue Gruppe von Naphthalinderivaten bekannt geworden, deren Glieder als innere Anhydride von Naphthalinsulfosäuren zu betrachten sind und als Sultone bezeichnet werden.¹⁶⁾

Von den entsprechenden inneren Anhydriden der Aminonaphthalinsulfosäuren gelang es seinerzeit Bernthsen,¹⁷⁾ den ersten Repräsentanten dieser Gruppe, die 1,8-Naphthsultam-2-amino-3-sulfosäure, auf ziemlich langwierigem Wege herzustellen. Durch Erhitzen des Xylidinazofarbstoffes der ϵ -Naphtholsulfamid-sulfosäure mit verdünnten Alkalien und Reduktion des so gebildeten Azofarbstoffes entstand neben Xylidin die oben genannte Säure.

Formel V.



Kurz nachher wurde ein neuer, bedeutend einfacherer Weg für die Herstellung dieser Naphthsultamsulfosäuren von Dressel und Kothé¹⁸⁾ gefunden.

Dieser besteht darin, daß beim Erwärmen mit Oleum von denjenigen Naphthylaminsulfosäuren, bei denen die Amino- und Sulfogruppen in Peristellung zueinander stehen, eine Anhydridbildung zwischen den Perisubstituenten und oft auch eine weitere Sulfierung eintritt.

Den beiden Forschern, Dressel und Kothé, ist die Darstellung der Muttersubstanz dieser Naphthsultamsulfosäuren nicht gelungen, und zwar deswegen, weil

sie den Sultamringschluß immer mit Hilfe sulfonierender Agenzien (Oleum, Chlorsulfonsäuren u. a.) versuchten. Das verursachte selbstverständlich gleichzeitig mit dem Sultamringschluß eine weitere Sulfuration des Kernes.

Erst einige Jahre später gelang es dann F. D a n n e r t h, auf anderem Wege diese Verbindung herzustellen,¹⁹⁾ und zwar so, daß er das Wasser mit Hilfe von Phosphoroxychlorid abspaltete und auf diese Weise die Sultambildung bewirkte, ohne eine neue Sulfogruppe einzuführen.*

Allgemein gesagt: um aus Perinaphthylaminsulfosäure ohne weitere Sulfuration die Sultambrücke zu erhalten, kann man die oben beschriebene Methode gut verwenden.**

Die Eigenschaften des 1,8-Naphthsultams zeigen eine auffallende Aehnlichkeit mit der des α -Naphthols.*** Im allgemeinen sind die Naphthsultamsulfosäuren durch ihre außerordentliche Beständigkeit gegen Alkalien charakterisiert. Sie verändern sich weder beim Kochen mit Alkalilauge oder Ammoniaklösung, noch beim Erhitzen mit verdünnten Säuren.**** Die basischen Salze dieser Naphthsultamsulfosäuren sind sämtlich stark gelb gefärbt

* Die in hiesigem Laboratorium nach dieser Methode ausgeführten Versuche haben gezeigt, daß diese Reaktion unter Harzbildung ziemlich schlecht verläuft und keine guten Ausbeuten an Sultam ergibt. (Ca. 45% der Theorie.)

** Auf diese Methode sich stützend, gelang es W. K ö n i g und K. K ö h l e r, die 1,8-Naphthsultam-4-monosulfosäure herzustellen.²⁰⁾

*** Durch Einwirkung von Chlor auf das Naphthsultam werden nacheinander die 4- und 2-Stelle durch Chlor substituiert.²¹⁾ Aehnlich tritt bei der Sulfuration nach C o n r a d und F i s c h e r (A. 273, 107) die Sulfogruppe einheitlich in 4-Stellung. Allerdings entsteht bei der Sulfuration des α -Naphthols ein Isomerengemisch von 1-Naphthol-2- und 4-monosulfosäure.

**** Etwas stärkere Mineralsäure, z. B. 20prozentige Salzsäure bei 150° erzeugt aus Naphthsultam-2,4-disulfosäure die 1,8-Naphthylaminsulfosäure, eine 40prozentige Schwefelsäure bei 112°—115° die 1-Naphthylamin-2,8-disulfosäure.²²⁾

und außerordentlich leicht in Wasser löslich, mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz, die der des Fluoreszeins ähnlich ist. Dagegen sind sie in Alkohol sozusagen unlöslich und lassen sich aus 80prozentigem Alkohol gut umkristallisieren (Dressel und Kothe). Die sauren Salze sind etwas schwerer und farblos ohne Fluoreszenz löslich. Ein weiteres Merkmal der Sultamsulfosäuren ist, daß sie in saurer Lösung keine salpetrige Säure absorbieren, dagegen geben alle, ausgenommen die Naphth-sultamdisulfosäure S, mit Diazolösungen in essigsauerm Medium rotbraune Färbungen.²³⁾

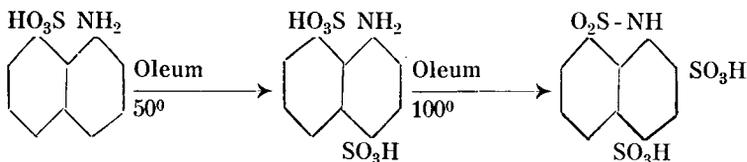
Die Bindung zwischen Schwefel und Stickstoff kann im Sultamring nur durch schmelzende Alkalien gelöst werden, und dabei entstehen wertvolle Aminonaphthol-sulfosäuren, bzw. unter Anwendung höherer Temperatur und unter Ammoniakabspaltung Dioxynaphthalinsulfosäuren.²⁴⁾

Die in 3-Stellung sulfierten Sultame, auch Sultame der Tetrasulfosäuren, von welchen ein Repräsentant im Anfang dieser Arbeit beschrieben ist, dienen u. a. als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Azinfarbstoffen.²⁵⁾

Unbestreitbar die wichtigste Verbindung dieser Art ist jedoch das 1,8-Naphthsultam der 2,4-Disulfosäure.

Die Naphthsultamdisulfosäure S ist ein Derivat der 1-Aminonaphthalin-4,8-disulfosäure, bzw. der 1,8-Naphthylaminmonosulfosäure. Die erstere kann entweder aus diesen beiden Säuren hergestellt werden, was im experimentellen Teil dieser Arbeit beschrieben ist, oder dann aus dem 1,8-Naphthsultam durch weitere Sulfuration.

Formel VI.



Im Laufe der Sulfuration des 1,8-Naphthsultams wurde noch eine charakteristische Beobachtung für die allgemeinen Eigenschaften der Sultame gemacht. Die Sulfierung des 1,8-Naphthsultam führt einheitlich zur Bildung der 1,8-Naphthsultam-2,4-disulfosäure. Sobald diese entstanden ist, können sogar die stärksten Sulfierungsmittel keine weitere Sulfogruppe einführen.

Daraus kann man schließen, daß bei der Sulfuration der Disulfosäure S als erstes Produkt die 1,8-Naphthsultam-4-sulfosäure entsteht, und diese wird sofort weiter sulfiert in 2-Stellung.

Daraus folgt, daß im Sultamkern die 2- und 4-Stellungen die reaktionsfähigsten sind, was die oben erwähnte Aehnlichkeit der Naphthsultame mit Naphtholen unterstützt.

Das große Interesse, das der Naphthsultamdisulfosäure S zukommt, ist auf ihre Ueberführung durch Alkalischmelze in Chicagosäure zurückzuführen.

Deswegen wurde in der folgenden Arbeit großer Wert auf die Ausnützung der Sulfuration der 1,8-Naphthylaminsulfosäure zur Herstellung des oben beschriebenen Produktes gelegt. Es gelang auch, eine Methode auszuarbeiten, die direkt aus der Perisäure, ohne Isolierung der Disulfosäure S zur 1,8-Naphthsultam-2,4-disulfosäure führt.

¹⁶⁾ Schulz. B. 3162. **20**, Erdmann. A. **247**, 331. Bernthsen. B. **27**, 2136.

¹⁷⁾ Bernthsen. B. **23**, 3094.

¹⁸⁾ Dressel und Kothe. B. **27**, 2136. F. Bayer & Co. D. R. P. 79.566. **4**. 530; 84.139. **4**. 532; 84.140. **4**. 534; 80.668. **4**. 561. Agfa. P. A. 3346. **3**. 470.

¹⁹⁾ Dannerth. Am. **29**, 1319. C. 1908. I, 848.

²⁰⁾ W. König u. K. Köhler. B. **55**, 2139.

²¹⁾ Zinke. A. **411**, 195; **412**, 78; **416**, 65.

²²⁾ Cassella & Co. D. R. P. 75.710. **4**. 558.

²³⁾ Dressel und Kothe. B. **27**, 2136. W. König u. K. Köhler. B. **54**, 981.

²⁴⁾ S. u.

²⁵⁾ I. G. D. R. P. 442.610. **15**. 322. (E. P. 275.301.)

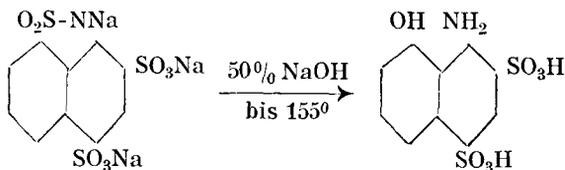
Die 1-Amino-8-oxynaphthalin-2,4-disulfosäure.

(1,8-Aminonaphthol-2,4-disulfosäure, SS-Säure, Chicagosäure).

Die 1-Amino-8-naphthol-2,4-disulfosäure ist ein Derivat der 1-Aminonaphthalin-2,4,8-trisulfosäure. Diese ist jedoch nur in Form ihres Anhydrides, bzw. der oben beschriebenen Naphthsultamdisulfosäure S, bekannt.

Sie wird hergestellt, indem man das Trinatriumsalz des Naphthsultams der Disulfosäure mit Alkali bei mäßiger Temperatur schmilzt.²⁶⁾ Dieses muß unter Vorbehalt gewisser Vorsichtsmaßregeln unternommen werden, da immer Gefahr vorhanden ist, daß die Schmelze zu weit führt und die Aminogruppe unter Ammoniakabspaltung gegen die Oxygruppe ausgetauscht wird.²⁷⁾

Formel VII.



Soviel über die Herstellung der Chicagosäure; weitere Einzelheiten dieser Reaktion sind im experimentellen Teil geschildert.

Die SS-Säure ist ein wichtiges Zwischenprodukt der Farbenindustrie. Sie findet Verwendung zur Darstellung von symmetrischen und gemischten Disazofarbstoffen, von welchen die größte Bedeutung der Chicagoblaureihe zukommt. Das sind die lebhaftesten und billigsten Direktblaufarbstoffe, leider sehr wenig echt.²⁸⁾ Ferner wurden in neueren Zeiten aus der Chicagosäure Farbstoffe für regenerierte Zellulose, die die Viskose in blauen, grünen oder schwarzen Nuancen färben, hergestellt.²⁹⁾ Neuer-

dings wurde für die Chicagosäure ein neues Absatzgebiet in der pharmazeutischen Industrie gefunden. Einige Kondensationsprodukte dieser Säure mit Cholsäureazid haben sich als therapeutisch wirkende Präparate erwiesen. Ob jedoch diese Präparate vermehrtes Interesse aufweisen werden, wird die Zukunft zeigen, da die Versuche auf diesem Gebiete vor kurzer Zeit erst begonnen wurden.³⁰⁾

²⁶⁾ Bayer & Co. D. R. P. 77.703. 4. 748; 89.910. 4. 937; 80.668. 4. 561; 79.566. 4. 530. Dressel u. Kothe. B. 27, 2141. Agfa. D. R. P. 82.966. 4. 951; 93.853. 4. 952; P. A. A 3346. 3. 470. C. 1926. I. 3632. A. P. 1,573.056.

²⁷⁾ F. Bayer & Co. D. R. P. 77.703. 4. 748; 80.668. 4. 937. Dressel u. Kothe. B. 27, 2142.

²⁸⁾ Fierz-David. Künstl. Org. Farbstoffe. S. 189. Schulz. Tab. Nr. 313—430.

²⁹⁾ C. 1927. I. 1378. C. 1928. I. 417.

³⁰⁾ C. 1933. II. 3885.

II.

Experimenteller Teil.

Darstellung der 1-Aminonaphthalin-4,8-disulfosäure.

Die Disulfosäure S ist, wie gesagt, ein Derivat der 1,5-Naphthalindisulfosäure. Es kann technisch nicht in Frage kommen, reine 1,5-Säure zu verwenden, da diese viel zu teuer wäre, sondern es handelt sich entweder darum, Naphthalin so zu sulfieren, daß möglichst viel der 1,5-Säure neben wenig Isomeren entsteht, oder von einer fertigen und billigen Aminonaphthalinsulfosäure, die sich gut zu Disulfosäure S sulfieren läßt, auszugehen.

Eine diesen Eigenschaften entsprechende Säure ist die 1-Aminonaphthalin-8-sulfosäure. (S. Formel II. S.14.) Diese wird hergestellt, indem man Naphthalin hauptsächlich zu 1-Naphthalinsulfosäure sulfiert und die entstandenen Sulfosäuren nitriert. Dieses Gemisch von 1,8- und 1,5-Nitronaphthalinsulfosäuren wird nun reduziert und die gebildeten Aminosulfosäuren werden voneinander auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Salze getrennt. (S. Formel I. S. 9.) Man erhält auf diese Weise eine 1,8-Naphthylaminsulfosäure, die praktisch rein und von Clevesäuren frei ist.

Die zu den hier geschilderten Sulfurationen verwendete Perisäure wurde sicherheitshalber noch über ihr Ammoniaksalz gereinigt.

Reinigung der 1-Aminonaphthalin-8-sulfosäure.

Die Reinigung der technischen Perisäure geschieht, indem man sie in Ammoniaklösung auflöst, mit gesättigter Kochsalzlösung, eventuell Salzsäure, ausfällt.

1 Mol der 1,8-Naphthylaminsulfosäure wird in zwei Liter heißem Wasser suspendiert, und dazu wird unter Rühren **150 ccm 25prozentige Ammoniaklösung** zugegeben.

Nach einigen Minuten findet Lösung statt, man filtriert nun und versetzt bei Siedetemperatur mit

250 ccm gesättigter Kochsalzlösung.

Das Natriumsalz der Perisäure scheidet sich rasch und quantitativ aus, man nutsch das feste Produkt ab, preßt es zweckmäßig unter einer Presse aus und trocknet scharf bei 130°.

Die auf diese Weise gereinigte und von Kristallwasser befreite Monosulfosäure S wurde zu den unten beschriebenen Sulfurationen verwendet.

Sulfuration Nr. 1.

Nach Schoellkopf Aniline and Chemical Company Buffalo. D. R. P. 40.571 vom 23. Dezember 1885.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer α -Naphtholsulfosäure, darin bestehend, daß Naphthalin- α -monosulfosäure nitriert, die Nitrosäure reduziert und von den zwei entstandenen Säuren diejenige, deren Natriumsalz schwerer löslich ist (Säure S), entweder diazotiert, dann durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Naphthol- α -monosulfosäure übergeführt und weiter sulfiert, oder indem die Säure S sulfiert, dann diazotiert und in Naphtholdisulfosäure übergeführt wird.

90 g 10prozentiges Oleum wurden in einem 250 ccm fassenden, mit Thermometer, Chlorcalciumrohr und Rührer versehenen Dreihalskolben auf 10° gekocht und in die rasch bewegte Flüssigkeit innerhalb 10 Minuten

30 g des Natriumsalzes der Monosulfosäure S in kleinen Portionen zugeben.

Die Zugabe des gut getrockneten und fein pulverisierten Salzes soll ohne Klumpenbildung im Innenraum des Kolbens und ohne zu rasche Temperatursteigerung erfolgen, wobei die Endtemperatur zirka 20° aufweisen soll. Als Kühlung wurde Leitungswasser verwendet, das im Topfwasserbade zirkulierte, welches später zur Heizung diente. Es ist empfehlenswert, am Anfang die Temperatur des Wassers durch Eiszusatz niedrig zu halten. Während des Zugebens der Perisäure und bevor man die Temperatur erhöhte, bemerkte man schon eine ziemlich lebhaftes SO₂-Entwicklung, und das Ausgangsmaterial löste sich unter Dunkelviolett färbung des Sulfierungsgemisches. Nachdem die zugegebene Menge der Säure homogen im Oleum verteilt war, was eine halbe bis eine Stunde dauerte, ließ man die Sulfuration zirka 24 Stunden bei einer Temperatur von 90°—95° vor sich gehen. Mit Erhöhung der Temperatur setzte die Entwicklung der schwefligen Säure viel lebhafter ein, und der Kolbeninhalt färbte sich nach und nach dunkler. Nach einiger Zeit wurde dem Sulfierungsgemisch eine Probe entnommen und auf das Vorhandensein des Ausgangsmaterials geprüft.* In dieser Probe rief die Zugabe von Diazoverbindung eine für die Perisäure charakteristische

* Die Prüfung auf die Anwesenheit der Perisäure, bzw. einer anderen Aminosulfosäure wird im allgemeinen mit Hilfe von Azofarbstoffen ausgeführt. Eine dem Sulfierungsgemisch entnommene Probe gießt man in einem Reagenzglas auf Eis und kuppelt nach Abstumpfung der freien Schwefelsäure mit Natriumazetatlösung mit p-Nitrodiazobenzol. Es genügt ein Tropfen dieser Diazoverbindung, um bei Anwesenheit von kuppelungsfähigen Sulfosäuren Farbstoffbildung hervorzurufen. Im allgemeinen können auf diesem Wege entstehende Farbstoffe dank ihren verschiedenen Nuancen, Löslichkeiten, Verhalten zu Alkalien und Säuren leicht voneinander unterschieden werden.

Färbung* hervor. Die Perisäure war auch noch nach 24 Stunden nachweisbar. (Das war leicht zu erklären, da die angewendete Menge Oleum, die mit der Patentschrift 40.571 übereinstimmte, in keinem Fall genügend sein konnte, um die Ausgangssäure in die Disulfosäure S überzuführen).

Daraufhin wurde die Sulfierungsflüssigkeit auf zirka 800 g Eis gegossen. Die verdünnte Schwefelsäurelösung wurde unter kräftigem Rühren mit Hilfe eines Fletscherbrenners zum Sieden erhitzt. Um eine eventuelle Zersetzung zu vermeiden, wurde die Schwefelsäure nach und nach mit Kreide abgestumpft, jedoch die Hauptneutralisation erst beim Kochen der Lösung zwecks besserer Durchrührung, vorgenommen. Der Neutralpunkt, der dank dem scharfen Umschlag der Farbe von grau-violett nach grau-gelb leicht erkennbar war, wurde nach Zusatz von zirka 120 g Kreide erreicht. Der entstandene Gips wurde abgenutscht, mit heißem Wasser angerührt und gut von der anhaftenden Mutterlauge ausgewaschen. Das Filtrat wurde auf ein kleineres Volumen eingengt und zum zweiten Male von wieder ausgeschiedenem Gips filtriert. Diese Lösung wurde mit 2n-Sodalösung so lang versetzt, bis kein Niederschlag von Calciumcarbonat mehr entstand. Auf diese Weise wurden die Calciumsalze der entstandenen Sulfosäuren in die entsprechenden Natriumsalze übergeführt. Das Calciumcarbonat wurde weiter in gleicher Weise wie der Gips entfernt. Die Lösung der Natriumsalze wurde stark, das heißt bis zur beginnenden Kristallisation, eingengt, das Kristallisat war jedoch so verunreinigt und das Filtrat so schmierig, daß die Isolierung der vorhandenen Säuren aufgegeben werden mußte. Man konnte nur sehr un-

* Für die Perisäure ist der hier entstandene tiefviolettgefärbte und schwerlösliche Farbstoff charakteristisch; ein weiterer Beweis, daß noch Perisäure vorhanden war, bestand darin, daß sie beim Verdünnen der schwefelsauren Lösung abgeschieden wurde.

sicher aus den Farbreaktionen auf die Anwesenheit der Disulfosäure S, sowie auf diejenige der Isomeren 6,8-Disulfosäure und der unsulfierten Perisäure schließen. Die quantitative Trennung wurde durch eine Unmenge von Oxydationsprodukten verunmöglicht.

Trotzdem diese Sulfuration keine positiven Resultate ergeben hat, gibt sie ein wahres Bild der Einwirkung von 10prozentigem Oleum auf die reine 1,8-Naphthylaminsulfosäure unter Anwendung der in der erwähnten Patentschrift stehenden Angaben, deren Richtigkeit dadurch zum Teil widerlegt wird.

In den folgenden Sulfierungen wird man noch die Bildung der Naphthionsäure, die in dem oben genannten Patent nie erwähnt und in der soeben beschriebenen Sulfuration auch nicht wahrgenommen wurde, beobachten können.

Sulfuration Nr. 2.

Nach D. R. P. 40.571 mit Kochsalzzusatz.

Die Vorversuche dieser Sulfuration ergaben, wie schon S. 14 gesagt, daß die jeweils zugegebene Kochsalzmenge, die die oxydierende Wirkung des Oleums möglichst vollständig beseitigte, mit der Menge des freien Anhydrides ein bestimmtes Verhältnis aufweisen sollte. Ohne darauf einzugehen, in welcher Weise das Natriumchlorid sich an der Reaktion beteiligt, kann man sagen, daß die Sulfurationen mit Kochsalz, im Gegensatz zu denjenigen ohne dieses, einen bedeutend einheitlicheren Verlauf aufwiesen.

Der Ansatz bei dieser Sulfuration war bis auf einen Zusatz von

6,5 g scharf getrocknetem und fein pulverisiertem Kochsalz zum Oleum, demjenigen im ersten Versuch gleich. Das Natriumsalz der Perisäure wurde erst, nachdem das eingetragene Kochsalz aufgelöst war, in gleicher Weise wie

unter Nr. 1 beschrieben, zugegeben. Während dieser Operation konnte vor der Temperaturerhöhung, im Gegensatz zu der vorherigen Sulfierung, keine SO_2 -Entwicklung wahrgenommen werden.

Nachdem das eingetragene Salz aufgelöst war, wurde die Temperatur auf 90° — 95° gebracht. Das Sulfierungsgemisch war schwächer gefärbt und roch weniger stark nach schwefliger Säure, als bei der ersten Sulfuration. Eine nach Ablauf von 24 Stunden dem Sulfierungsgemisch entnommene Probe zeigte keine Ausgangssäure mehr, und aus dem entstandenen Farbstoff konnte man sofort auf die Anwesenheit von Naphthionsäure schließen.*

Darauf wurde das Sulfierungsgemisch auf Eis gegossen, der entstandene Niederschlag nach 12stündigem Stehen abgesaugt und für sich (wie unter a beschrieben), das Filtrat (wie unter b beschrieben) verarbeitet.

a. Das erhaltene Produkt wurde in wenig Sodalösung aufgelöst, filtriert und kochend mit konzentrierter, technischer Salzsäure versetzt. Es schied sich ein weißer voluminöser Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Aether gedeckt und im Dampftrockenschrank getrocknet.

Es wurden 5,4 g Substanz erhalten, die als reine Naphthionsäure identifiziert werden konnte.

Dieses entsprach einer 19,8prozentigen Umlagerung.

b. Das Filtrat wurde auf üblichem Wege mit zirka 130 g Kreide und 2n-Natriumcarbonatlösung in die entsprechenden Natriumsalze der Sulfosäuren übergeführt. Die Lösung dieser Salze wurde bis zur beginnenden

* Der hier entstandene Farbstoff hatte eine orange-rote Nuance und ist nach kurzer Zeit flockig ausgefallen. Diese Eigenschaft weist der Azofarbstoff auf, der aus Naphthionsäure und p-Nitrodiazobenzol durch essigsaure Kuppelung entsteht.

Kristallisation eingeengt. Die erste Kristallisation hat ein Produkt ergeben, das in vielen Eigenschaften mit der Disulfosäure S übereinstimmt. Es war jedoch mit Nebenprodukten sehr stark verunreinigt und wog 9,0 g, was einer Ausbeute von 38,5% der Theorie entsprechen würde, wenn es das reine Dinatriumsalz der Disulfosäure S wäre.

Dieses Produkt erwies sich als eine Mischung von allen möglichen Naphthylaminsulfosäuren, unter denen allerdings die 1-Aminonaphthalin-4,8-disulfosäure vorherrschte. Die anderen, in der Mutterlauge gelösten Naphthylaminsulfosäuren, bestanden aus einer Mischung von weiteren Sulfurationsprodukten der Naphthionsäure, wie 1-Naphthylamin-6,8-disulfosäure und anderen. Eine quantitative Trennung dieser Säuren war wegen der Kompliziertheit ihrer Löslichkeitsverhältnisse unmöglich. Es führte weder eine fraktionierte Kristallisation, noch eine fraktionierte Fällung mit Kochsalz oder Säure zu irgend welchen positiven Resultaten.

Die Vermutung, daß die oben genannten Naphthylaminsulfosäuren vorlagen, würde an Hand der äußeren Merkmale der Lösungen und ihrer Farbenreaktionen bestätigt.

Sulfuration Nr. 3.

Diese Sulfuration wurde mit den genau gleichen Mengen an Oleum, Kochsalz und Natriumsalz der Perisäure ausgeführt. Der einzige Unterschied lag in der Anfangstemperatur. Das Natriumsalz der Perisäure wurde bei 50° eingetragen und im übrigen wie oben verfahren. Es konnte festgestellt werden, daß die höhere Anfangstemperatur die Umlagerung zu Naphthionsäure begünstigt.

Es wurden 7,1 g Naphthionsäure erhalten, was einer 26prozentigen Umlagerung entspricht.

Sulfuration Nr. 4.

Nach D. R. P. 40.571 mit Natriumsulfatzusatz.

In den Vorversuchen dieser Sulfuration wurde gefunden, daß die günstigste Menge des zuzusetzenden Natriumsulfats in molekularem Verhältnis zu der freien Anhydridmenge stand.

Aus diesem Grunde wurde bei dieser Sulfurierung, bei gleichen Mengen Oleum und Natriumsalz der Perisäure, **11 g scharf getrocknetes und gut pulverisiertes Natriumsulfat** anstatt Kochsalz zugegeben.

Die Zugabe des Natriumsulfates erforderte gewisse Aufmerksamkeit, da dieses Salz im Gegensatz zum Natriumchlorid eine große Veranlagung zu Klumpenbildung im Oleum aufweist. Dieses hätte gutes Durchrühren des Sulfierungsgemisches und damit auch den Verlauf der Reaktion stören können.

Der Verlauf der Sulfuration wies außer einer etwas stärkeren oxydierenden Wirkung des Oleums keine merklichen Unterschiede gegenüber den beiden vorhergehenden auf.

Es wurden 7,5 g Naphthionsäure erhalten, was einer 27,4prozentigen Umlagerung entspricht.

Es wurden noch einige derartige Sulfurationen im Laufe dieser Arbeit ausgeführt. Hier wurden nur die vier charakteristischsten wiedergegeben.

Die maximale Umlagerung wurde in der Sulfuration Nr. 4 erreicht. An Hand der erhaltenen Resultate sieht man, daß die Entstehung der Naphthionsäure durch höhere Temperaturen begünstigt und die größte Umlagerung zwischen 80°—100° erreicht wird. Diese tritt in schwächerem Maße schon bei Temperaturen von 70°—80° auf und unterbleibt dagegen völlig, wenn man ein Steigen der Temperatur über 50° vermeidet. Aus diesem Grund wurde die Sulfuration der 1-Aminonaphthalin-8-

sulfosäure zur 1-Aminonaphthalin-4,8-disulfosäure bei 50° durchgeführt.

Sulfuration Nr. 5.

Mit Kochsalzzusatz, bei 50°.

Zu 90 g 10prozentigem Oleum (ca. doppelter Ueber-
schuß) hat man unter gleichen Bedingungen wie unter
Nr. 2,

**Tabellarische Übersicht über die Umlagerung der
1,8-Naphthylaminsulfosäure in die Naphthion-
säure.**

100 g 1,8-Naphthylaminsulfosäure:

Schwefelsäure: nach A. Wahl und G. Vermeulen.

Menge	Konz.	Temp.	Dauer	Wieder gew.	Lauge
800 g	100%	100°	3 ¹ / ₂ St.	27 g	1—4.8-Säure
800 g	100%	100°	6 St.	30 g	1—4.8-Säure
800 g	100%	100°	16 St.	0 g	1—4.8-Säure u. Sultam
400 g	100%	100°	3 ¹ / ₂ St.	57 g	1—4.8-Säure u. Spuren
400 g	100%	100°	6 St.	42 g	1—4.8-Säure u. Spuren
400 g	97.7%	90°	18 St.	100 g	
500 g	93.5%	90°	30 St.	89 g	
550 g	93.5%	73°	17 St.	100 g	
550 g	93.5%	89°	24 St.	92 g	

Oleum: nach hier ausgeführten Versuchen.

Menge	Konz.	Temp.	Dauer	Wieder gew.	Lauge
300 g + NaCl	110%	20°—95°	24 St.	18 g	1—4.8-Säure
300 g + NaCl	110%	50°—95°	24 St.	23.7 g	1—4.8-Säure
300 g + Na ₂ SO ₄	110%	20°—95°	24 St.	36.7 g	1—4.8-Säure

6,7 g Kochsalz (äquivalent mit 9 g SO_3), und nach seiner Auflösung

12,5 g des Natriumsalzes der Perisäure (ca. M/20) zugegeben. Nachdem die Perisäure in der Sulfierungsflüssigkeit homogen verteilt war, was eine Zeit von ca. einer Stunde erforderte, hat man die Sulfuration bei 50° fortgesetzt. Eine nach Ablauf von ca. 24 Stunden dem Sulfierungsgemisch entnommene Probe zeigte mit Diazoverbindung keine Ausgangssäure mehr an. Der gebildete Farbstoff wies eindeutig auf die Disulfosäure S.*

Daraufhin wurde der Kolbeninhalt auf ca. 1 kg Eis gegossen und auf üblichem Wege (s. o.) mit ca. 150 g Kreide und ca. 60 ccm 2n-Natriumcarbonatlösung in die entsprechenden Natriumsalze der entstandenen Naphthylaminsulfosäuren übergeführt.

Obwohl die SO_2 -Entwicklung im Laufe dieser Sulfuration nur schwach war, trat beim Gießen des Sulfierungsgemisches auf Eis der Schwefligsäuregeruch deutlich hervor. Die Lösung der Natriumsalze der Sulfosäuren wurde bis zu beginnender Kristallisation, in diesem Fall auf ca. 80 ccm, eingeengt. In der sich abkühlenden Lösung setzte die Kristallisation des Dinatriumsalzes der Disulfosäure S rasch ein. Nach 24stündigem Stehen wurden die Kristalle auf einer Nutsche abgesaugt, mit kalter, gesättigter Kochsalzlösung, dann mit Alkohol und Aether gedeckt.

Der fast farblose Saugkuchen wurde im Dampftrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Es wurden 10,2 g neutrales Natrium Salz der Disulfosäure S erhalten, was einer 53,9prozentigen Ausbeute entspricht.

* Der entstandene Farbstoff war rot, gut löslich, schlug mit Mineralsäure in eine hell-violette Nuance über, was für den Farbstoff aus der Disulfosäure S und p-Nitrodiazobenzol, in essigsaurem Medium gekoppelt, charakteristisch ist.

Sulfuration Nr. 6.

Mit Natriumsulfatzusatz, bei 50°.

Dieser Versuch wurde mit gleichen Mengen Oleum und Perisäure, aber mit einem Zusatz von Natriumsulfat anstatt Kochsalz ausgeführt. Es wurden

16 g Natriumsulfat in das Oleum eingetragen.

Der Verlauf dieser Sulfuration zeigte, mit Ausnahme einer lebhafteren SO₂-Entwicklung, keine merklichen Unterschiede mit der vorhergehenden Sulfuration an.

Nach der auf üblichem Wege ausgeführten Neutralisation, die ca. 120 g Kreide erforderte, hat man die von Gips befreite Lösung der Calciumsalze der entstandenen Sulfosäuren mit ca. 13 g Calciumchlorid versetzt. Dieser Zusatz bewirkte eine Umsetzung des anwesenden Natriumsulfats in Calciumsulfat und Natriumchlorid. Dieses war deswegen nötig, da die Gegenwart von Natriumsulfat die Verarbeitung der Lösungen (Schäumen!) und die nachfolgende Kristallisation der Naphthylaminsulfosäuresalze erschwerte. Das gebildete Calciumsulfat wurde abfiltriert und in dem Filtrat die vorhandenen Calciumsalze der Sulfosäuren mit ca. 75 ccm 2n-Natriumcarbonatlösung in die entsprechenden Natriumsalze dieser Säure übergeführt. Aus dieser vom gebildeten Calciumcarbonat befreiten Lösung hat man in gleicher Weise, wie oben schon beschrieben wurde, das Dinatriumsalz der Disulfosäure S gewonnen.

Man erhielt 12.9 g des Dinatriumsalzes der Disulfosäure S, was einer **67.9**prozentigen Ausbeute der theoretisch möglichen Menge entspricht.

Diese zwei Beispiele sind vollständig genügend, um ein Bild des Verlaufes der Sulfuration der 1-Aminonaphthalin-8-sulfosäure zu 1-Aminonaphthalin-4,8-disulfosäure zu geben. Die vielen anderen Sulfierungen, die in

gleicher Weise ausgeführt worden sind, werden hier nicht mehr beschrieben, da sie alle mit wenigen Unterschieden ähnlich verlaufen sind, wie die eben angeführten. Die einzige Beobachtung, die hier beizufügen ist, war die, daß bei Anwendung eines größeren Oleumüberschusses die Ausbeute an Disulfosäure S beträchtlich abnahm.

Allgemein gesagt, müssen folgende Bedingungen eingehalten werden, um die 1-Aminonaphthalin-4,8-disulfosäure in guter Ausbeute zu erhalten:

Die Temperatur soll bei der Sulfuration maximal 50° betragen und die Menge des jeweils angewendeten Oleums nur in kleinem Ueberschusse vorhanden sein, da andernfalls die Bildung des Sultams auf Kosten der Ausbeute an Disulfosäure S begünstigt wird.

Beim Vergleich der beiden zuletzt beschriebenen Sulfurationen kann man sehen, daß — obwohl der Natriumsulfatzusatz die oxydierende Wirkung des Oleums weniger verhindert, als Kochsalz — er doch für den Verlauf und die Endresultate dieser Reaktion günstiger ist, als letzteres. Die Frage, ob diese Sulfuration in der Technik an Interesse gewinnen wird, hängt nur von den Verhältnissen, bzw. dem Preise der 1-Aminonaphthalin-8-sulfosäure ab.

Eines ist sicher: diese Sulfurationen haben die Grundlage für die direkte Sulfuration der Perisäure zu 1,8-Naphthsultam-2,4-disulfosäure, bzw. Chicagosäure geschaffen.

Darstellung der 1,8-Naphthsultam-2,4-disulfosäure.

Die Naphthsultam-disulfosäure S ist, wie gesagt, ein Anhydrid der 1-Aminonaphthalin-2,4,8-trisulfosäure, die bis jetzt in ihrer freien Form unbekannt ist.

Die bisherigen Versuche zur Herstellung dieses Sultams haben gezeigt, daß man die obige Verbindung am vorteilhaftesten herstellt, indem man die Disulfosäure S mit sulfonierenden Agenzien bei höherer Temperatur behandelt, wobei sie sich quantitativ in die 1,8-Naphthsultam-2,4-disulfosäure überführen läßt. (S. Formel VI, S. 19.) Die 1,8-Naphthylaminsulfosäure verhält sich unter sonst gleichen Bedingungen, allerdings bei Anwendung alter Sulfurationsvorschriften, anders als die Disulfosäure S. Wie oben öfters erwähnt, tritt bei Behandlung der Perisäure mit schwachem Oleum schon bei tiefer Temperatur lebhaftes SO_2 -Entwickeln ein, die mit der Konzentration des Sulfurationsmittels und der Temperatur beträchtlich zunimmt. Dabei entsteht das Sultam in mangelhafter Ausbeute.

Die oxydierende Wirkung des Oleums hat man im Laufe dieser Arbeit beseitigen können und dank den eben beschriebenen Versuchen gemachten Erfahrungen wurde eine gut brauchbare Sulfurationsmethode zur Darstellung dieser Verbindung aus der Perisäure gefunden.

Es wurden bei den in diesem Abschnitt beschriebenen Sulfurationen in erster Linie auf die Bedingungen für einen maximalen Umsatz der Monosulfo- in die Disulfosäure streng geachtet, und erst nachdem diese entstanden war, wurde mit energischerer Sulfierungsbedingung die Sultamstufe zu erreichen versucht.

Um einen Vergleich zwischen der Sulfuration der Perisäure und Disulfosäure S zu geben, ist hier auch ein

Beispiel der schon von früher her bekannten Sulfuration der letzteren zu 1,8-Naphthsultam-2,4-disulfosäure angeführt.

Sulfuration Nr. 7.

Sulfuration der Disulfosäure S nach Dressel und Kothé.

450 g 20prozentiges Oleum (etwas mehr als die doppelte theoretische Menge) wurden in einem 750 ccm fassenden Rundkolben auf 45° vorgewärmt. Alsdann trug man in die raschbewegte Flüssigkeit innerhalb 20 Minuten

81,5 g (M/4) reines,*) wasserfreies Mononatriumsalz der Disulfosäure S ein.

Die Lösung des Salzes erfolgt rasch und ohne Klumpenbildung. Letztere tritt bei Anwendung kleinerer Oleummengen und tieferer Temperatur, bzw. Zimmertemperatur, sehr oft auf. Nachdem die Säure sich aufgelöst hatte, wurde die jetzt grauviolett gefärbte Sulfurationsflüssigkeit auf 95° erwärmt und bei dieser Temperatur acht Stunden gehalten. Schon nach kurzer Zeit (zirka einer Stunde) schied sich das Sulfierungsprodukt in feinen Kristallen teilweise aus. Nach weiteren zwei Stunden war die Menge zu einem Brei geworden und eine dem Gemisch entnommene Probe reagierte weder mit Diazoverbindung noch mit Nitrit.

Daraufhin ließ man das Sulfierungsgemisch bei 0° zirka 15 Stunden stehen und saugte dann die jetzt größtenteils ausgefallene 1,8-Naphthsultam-2,4-disulfosäure auf einer Glasnutsche scharf ab. Der Rückstand, der durch die Mutterlauge dunkel gefärbt war, wurde von

* Die 1-Naphthylamin-4,8-disulfosäure ist oft mit ihren Isomeren stark verunreinigt. In diesem Fall muß sie unbedingt vor ihrer Verwendung gereinigt werden, was z. B. durch Lösen des Natriumsalzes in Wasser und Ausfällen mit Kochsalzlösung erfolgen kann (gemäß den Angaben R. F. Edelmann, Diss. Nr. 426, S. 26).

dieser durch wiederholtes Decken mit Monohydrat bis zur Farblosigkeit entfernt. Ferner wurde der Saugkuchen unter a. und das Filtrat unter b. für sich verarbeitet.

a. Der Saugkuchen wurde mit zirka 500 ccm kaltem Wasser angerührt, wobei rasch Lösung der Naphth-sultamsulfosäure eintrat. Danach wurden zu der heißen Lösung unter gutem Rühren zirka 150 g Kreide gegeben. Der Neutralpunkt war durch den Umschlag der Lösungs-farbe von hellgrau nach hellgelb leicht zu erkennen. Der entstandene Brei wurde, wie üblich, heiß abgesaugt und der bleibende Gips von der anhaftenden Mutterlauge bis zur Farblosigkeit gut ausgewaschen. Nach dem Einengen der Lösung wurden die Ca-Salze mittels 2n-Natrium-carbonatlösung in die entsprechenden Natriumsalze übergeführt. Darauf saugte man das Calciumcarbonat ab und dampfte das Filtrat auf zirka 400 ccm ein. Zu dieser noch heißen Lösung gab man zirka 800 ccm Alkohol. Anfangs trübte sich die Lösung schwach, und erst beim Erkalten setzte die Kristallisation in Form hellgelber Blättchen reichlich und rasch ein. Diese wurden abge-saugt und im Dampftrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Es wurden 94,5 g erhalten.

Aus der Mutterlauge erhielt man nach Entfernung des Alkohols und nach Einengung und wiederholtem Versetzen mit Alkohol noch 8 g.

Das Filtrat war noch stark gelb gefärbt. Darum wurde es bis zur Trockne eingedampft und aus mäßig konzentriertem Alkohol umkristallisiert. (1 Vol. Wasser auf 4 Vol. Alkohol.)

Es wurden 3,7 g erhalten.

b. Das Filtrat wurde auf zirka 2 kg Eis gegossen, mit dem Waschwasser von a. verdünnt und in gleicher Weise wie unter a. beschrieben verarbeitet.

Es wurden 4,9 g erhalten.

Aus der Mutterlauge wurden nach dem Eindampfen und Umkristallisieren noch 2,4 g erhalten.

Die Gesamtausbeute des Naphthsultams beträgt 113,5 g = 97,2% der theoretisch möglichen Menge.

* * *

Um aus der Perinaphthylaminsulfosäure die 1,8-Naphthsultam-2,4-disulfosäure herstellen zu können, muß diese Reaktion in zwei Stufen ausgeführt werden. Die erste Stufe besteht darin, die Monosulfosäure in möglichst guter Ausbeute in die Disulfosäure S überzuführen, und in der zweiten Stufe soll diese weiter zu Sultam sulfiert werden. Das Zwischenprodukt (die Disulfosäure S) braucht nicht isoliert zu werden, da nach dem Verschwinden des Ausgangsmaterials eine Temperaturerhöhung und Zugabe von stärkerem Oleum genügt, um eine gute Ausbeute an Sultam der Disulfosäure sicherzustellen.

Wegen ihrer Einfachheit kann diese Methode wahrscheinlich gut für technische Zwecke verwendet werden. Eine interessante Beobachtung wurde im Laufe dieser Reaktion wahrgenommen. Im Gegensatz zu der schon beschriebenen Sulfuration Nr. 7 wurde bei den folgenden eine sehr schwache Kristallisation der 1,8-Naphthsultam-2,4-disulfosäure aus der Schwefelsäure beobachtet. Die Ursache dieses merkwürdigen Verhaltens konnte nicht sicher festgestellt werden. Wahrscheinlich sind die Löslichkeitsverhältnisse durch die Anwesenheit der Isomeren und Oxydationsprodukte beeinflusst. Immerhin blieb der Hauptanteil des entstandenen Sultams stets in der Schwefelsäure gelöst. Darum wurden auch die Sulfurationen, die zur Herstellung der Chicagosäure dienten (s. u.), anders als die oben beschriebene Ver-

arbeitung; und zwar wurde der kristallisierte Anteil gemeinsam mit dem flüssigen auf Eis gegossen und aufgearbeitet.

Bevor man zu der richtigen Herstellungsmethode der 1,8-Naphthsultam-2,4-disulfosäure überging, wurde noch eine Sulfuration, die sich auf Patentschrift 40.571 stützte, ausgeführt. Man hat schon bei der Sulfuration Nr. 1 bemerkt, daß das Mengenverhältnis zwischen Oleum und 1,8-Naphthylaminsulfosäuresalz für die Einführung noch einer weiteren Sulfogruppe ungeeignet war. (3 Gew.-T. Oleum auf 1 Gew.-T. Perisäure.) Deswegen wurden hier noch zwei weitere Sulfierungen, davon eine ohne, eine mit Kochsalzzusatz, bei 90°—95° und einer Oleummenge, die zur direkten Ueberführung der Perisäure in das Sultam der 2,4-Disulfosäure genügend war, ausgeführt. Es wurde auch hier ein Oleum von 10% Anhydridgehalt angewendet, da ein stärkerer SO₂-Gehalt zur Zersetzung des Ausgangsstoffes und damit zu unbrauchbaren Resultaten führte.

* * *

Sulfuration Nr. 8.

Nach D. R. P. 40.571 mit größerer Oleummenge.

Unter gleichen Bedingungen wie bei Sulfuration Nr. 1 wurden

12,5 g perinaphthylaminsulfosaures Natrium (M/20), mit 150 g Oleum 10% (zirka die dreifache theoretische Menge) in einem 250 ccm fassenden Dreihalskolben zusammenggebracht.

Im Laufe dieser Sulfuration konnte man schon beim Eintragen des perisulfosauren Natrium und erst recht bei Erhöhung der Sulfierungstemperatur eine lebhaft SO₂-Entwicklung beobachten. Kurz nach der Erhöhung

der Temperatur fing das Sultam der 2,4-Disulfosäure an, sich kristallinisch auszuscheiden, und nach zirka acht Stunden hatten sich diese Kristalle zu einem dicken Brei vermehrt. Ferner konnte man nach dieser Zeit keine Ausgangssäure mehr nachweisen. Trotzdem wurde die Reaktion noch weiter geführt. Eine dem Sulfierungsgemisch nach 48 Stunden entnommene Probe zeigte noch immer Farbenbildung mit Diazoverbindung, und da keine Aussicht mehr bestand, eine vollständige Umsetzung der vorhandenen Naphthylaminsulfosäure in Sultam zu erreichen, wurde die Sulfuration unterbrochen.

Der Kolbeninhalt wurde auf Eis gegossen und weiter in gleicher Weise wie bei der Sulfuration Nr. 7 aufgearbeitet. Die aus dem Sulfierungsgemisch direkt auskristallisierte 1,8-Naphthsultam-2,4-disulfosäure wurde in das Trinatriumsalz übergeführt.

Davon wurden 8,0 g erhalten.

Dieses Salz war viel weniger rein, als das neutrale Natriumsalz der Naphthsultamdisulfosäure S, die in der vorhergehenden Sulfuration erhalten wurde.

Diese 8,0 g entsprachen einer 34,3prozentigen Ausbeute.

Sulfuration Nr. 9.

Gleiche Bedingungen wie unter Nr. 8, mit Kochsalzzusatz.

Um die Resultate der vorhergehenden Sulfuration besser beurteilen zu können, wurde noch dieser Versuch unter Anwendung (vergl. mit Sulfuration Nr. 8) gleicher Mengen von Oleum und Perisäure ausgeführt.

In das Oleum wurden (entsprechend der Sulfuration Nr. 2)

11 g Kochsalz eingetragen.

Der Verlauf dieser Reaktion wies außer einer schwächeren SO₂-Entwicklung keine merklichen Unterschiede

gegenüber der oben beschriebenen auf. Nach der Aufarbeitung des Sulfierungsgemisches wurden in gleicher Weise wie oben 7,5 g des Trinatriumsalzes der 1,8-Naphth-sultam-2,4-disulfosäure, aus der Sulfierungsbrühe durch Filtration der letzteren dazu 2,5 g isoliert, was einer Gesamtausbeute von 10 g = 42,9% der theoretisch möglichen Menge entsprach.

Bemerkenswert war der Umstand, daß man während dieser Sulfierung keine Naphthionsäure nachweisen konnte. (Vergl. Sulfurationen Nr. 2, 3 und 4.) Es ist zu vermuten, daß die Umlagerung der Perisäure zu der letztgenannten Säure nur bei Anwendung geringerer Mengen Oleums vor sich gehen kann.

Aus der Mutterlauge konnte man auch hier keine von den noch anwesenden Sulfosäuren isolieren. Vermutlich sind noch die Disulfosäure S, die zu ihr isomere 6,8-Säure und die weiteren Sulfurationsprodukte der Naphthionsäure in Lösung geblieben. Immerhin lagen keine schmierigen und oxydierten Produkte vor, wie z. B. bei der oberen, und darum gelang es, die Lösung durch Einengen zur Kristallisation zu bringen. Jedoch war der kristallisierte Teil nicht einheitlich. Die Unkenntnis der vorhandenen Löslichkeitsverhältnisse hinderte eine weitere Trennung.

Wie man sieht, führen diese zwei oben beschriebenen Sulfurationen auch zur Sultambildung, allerdings ergaben sie sehr mangelhafte Ausbeuten. Ebenso konnte die Anwendung von stärkerem als 10prozentigem Oleum diese Ausbeute nicht verbessern, sie wurde im Gegenteil noch negativ beeinflusst. Die Erhöhung des Anhydridgehalts im Oleum bewirkte gleichzeitig eine viel stärkere Oxydation der Perisäure, wodurch die Gewinnung der entstandenen Stoffe erschwert wurde.

Diese Betrachtungen abschließend kann gesagt werden, daß die im folgenden zu beschreibende Sulfurations-

methode der Perisäure die einzige war, die diese Säure in guter Ausbeute in die 1,8-Naphthsultam-2,4-disulfosäure überführen konnte.

Sulfuration Nr. 10.

Nach Sulfuration Nr. 5 mit Zusatz von 66prozentigem Oleum.

Diese Sulfuration der 1,8-Naphthylaminsulfosäure wurde in erster Stufe nach dem Beispiel der Sulfuration Nr. 5 ausgeführt. Orientierungshalber werden hier noch die angewandten Ausgangsmengen aufgeführt:

90 g 10prozentiges Oleum;

6,7 g Kochsalz;

12,5 g Natriumsalz der Perisäure.

Nachdem der Ausgangsstoff verschwunden und die Disulfosäure S gebildet war, gab man zu dem Sulfierungsgemisch

20 g 66prozentiges Oleum

und erhöhte gleichzeitig die Temperatur auf 90°—95°. Danach wurden diese Bedingungen so lange gehalten, bis das Sulfierungsgemisch weder mit Diazoverbindung noch mit Nitrit reagierte. Dies erforderte zirka 18 bis 20 Stunden. Nach dieser Zeit goß man den Kolbeninhalt auf 500 g Eis und arbeitete ihn wie bei den vorhergehenden Sulfurationen auf. Die Lösung brauchte zirka 150 g Kreide zur Neutralisation und zirka 100 ccm 2n-Natriumcarbonatlösung zur Ueberführung der Calcium- in die Natriumsalze. Die Lösung des Trinatriumsalzes der 1,8-Naphthsultam-2,4-disulfosäure wurde bis zur Trockne eingedampft und der zurückgebliebene Rückstand bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Es wurden 29 g erhalten.

Das rohe Produkt wurde aus 80prozentigem Alkohol umkristallisiert und auf diese Weise

16,5 g reines Trinatriumsalz der 1,8-Naphthsultam-2,4-disulfosäure erhalten, was einer Ausbeute von **70.8%** entspricht.

Durch Zusatz von Natriumsulfat an Stelle von Kochsalz verbesserte sich diese Ausbeute auf **81,4%** der theoretisch möglichen Menge und deswegen wurden bei der Herstellung der Chicagosäure nur Sulfurationen mit Natriumsulfat angesetzt.

Darstellung der 1-Amino-8-naphthol-2,4-disulfosäure.

Die Herstellung der Chicagosäure aus der 1,8-Naphthylaminsulfosäure geht, wie aus dem allgemeinen Teil zu ersehen ist, in drei Stufen vor sich. Zuerst wird die Perisäure in die Disulfosäure S, dann diese in die 1,8-Naphthsultam-2,4-disulfosäure und schließlich dies mittelst Alkalischmelze in die entsprechende Aminonaphtholsulfosäure übergeführt. (Vergl. die Formeln.)

Um aber ein vollständiges Bild vom Reaktionsverlauf der 1-Aminonaphthalin-8-sulfosäure bis zu der 1-Amino-8-naphthol-2,4-disulfosäure zu geben, wurde hier die erste Stufe noch einmal wiederholt. Sie gleicht dabei der Sulfuration Nr. 6, S. 33, nur wurde sie mit anderen Mengen ausgeführt.

Aus den im Verlauf dieser Arbeit erhaltenen Resultaten kann man schließen, daß diese Methode zur Darstellung der 1,8-Naphthsultam-2,4-disulfosäure, bzw. der Chicagosäure, die sich im Laboratorium als gut erwies, wahrscheinlich auch in der Technik Verwendung finden kann. Der wichtigste Punkt bei dieser Reaktion ist zweifellos die Ueberführung des Sultams in die Naphtholsulfosäure. Die Ausbeute der letzteren hängt eigentlich nur von der Temperatur der Alkalischmelze ab. Die vorteilhafteste Temperatur liegt zwischen 150°—160°. Die Alkalischmelze der reinen 1,8-Naphthsultam-2,4-disulfosäure ergibt bei dieser Temperatur eine 80prozentige Ausbeute an reiner Aminonaphtholsulfosäure. Ein Ueberschreiten dieser Temperatur ruft ein rasches Sinken der Ausbeute hervor; sie geht z. B. bei einer Temperatur von 165°—170° auf 75% zurück, zugunsten der in größeren Mengen entstandenen 1,8-Dioxynaphthalin-2,4-disulfosäure. Die Bildung der Dioxynaphthalindisulfosäure

wird durch höhere Temperaturen begünstigt, sie ist aber auch unterhalb von 160° nicht zu vermeiden. Verschiedene Methoden, die die Entstehung dieses unangenehmen Nebenproduktes zu unterdrücken bezweckten, sind bis jetzt ohne Erfolg geblieben. Man hat die Abspaltung der Aminogruppe durch Ammoniakzusätze verhindern wollen. Im Verlaufe der Versuche zeigte sich jedoch folgendes: ein geringer Ammoniakzusatz zur Schmelze blieb wirkungslos, ein stärkerer führte zur Bildung eines weiteren Nebenproduktes, das vermutlich 1,8-Naphthylendiamin-2,4-disulfosäure war; ebenso blieb auch der Ersatz von Aetznatron durch Aetzkali ohne Vorteil.

Für die Isolierung der Chicagosäure aus der Alkalischmelze war die Verschiedenheit der Löslichkeiten der beiden entstandenen Säuren von großem Vorteil. Darauf gestützt gelang es, durch Ausfällen mit Salzsäure die Chicagosäure aus der alkalischen Lösung vollkommen frei von der 1,8-Dioxynaphthalin-2,4-disulfosäure zu gewinnen.

Sulfuration Nr. 11.

In

450 g 10prozentiges Oleum (zirka zweifache theoretische Menge) wurde zuerst

80 g Natriumsulfat und, nachdem dieses in dem auf 10° abgekühlten Oleum fein verteilt war, in die raschbewegte Flüssigkeit

61 g des Natriumsalzes der 1-Aminonaphthalin-8-sulfosäure (M/4) gegeben. Dieses hat sich rasch und homogen im Oleum verteilt. Daraufhin wurde die Sulfuration bei 50° durchgeführt, bis das Ausgangsprodukt verschwunden war.

Zu dem von Ausgangssäure freien Sulfierungsgemisch wurden

100 g 66prozentiges Oleum zugesetzt und die Temperatur auf 90°—95° erhöht. Diesen Bedingungen überließ man

die Reaktion, bis eine dem Sulfierungsgemisch entnommene Probe weder mit Diazoverbindung noch Nitritlösung reagierte. Nach dieser Zeit hat sich ein Teil des entstandenen Sultams, im Gegensatz zu den Sulfierungen mit Kochsalzzusätzen, ausgeschieden. Dieser kristallisierte Teil war unbedeutend, und deswegen wurden Niederschlag und Lösung gemeinsam auf 2 kg Eis gegossen. Die weitere Verarbeitung dieser Lösung (mit Ausnahme der angewandten Mengen der Hilfsprodukte) glichen in allen Einzelheiten der Sulfuration Nr. 10. Es wurden zirka 350 g Kreide, zirka 65 Calciumchlorid und zirka 360 ccm 2n-Natriumcarbonatlösung zugegeben. Die Lösung des Natriumsalzes des Sultams wurde zur Trockne eingedampft und in einem Dampftrockenschrank getrocknet.

Auf diese Weise wurden 200 g einer Mischung von Trinatriumsalz der 1,8-Naphthsultam-2,4-disulfosäure mit verschiedenen anorganischen Salzen erhalten. Dieser Rückstand wurde ohne vorherige Reinigung zu der weiter beschriebenen Alkalischmelze verwendet.

Alkalischmelze.

200 g des mit verschiedenen anorganischen Salzen verunreinigten Produktes, das bei 100prozentiger Ausbeute höchstens zirka 118 g der 1,8-Naphthsultam-2,4-disulfosäure enthalten könnte, wurde mit

130 g Aetznatron und

130 g Wasser

im Rotierautoklaven* 8 Stunden auf 155°—160° erhitzt. Nach dieser Zeit wurde der abgekühlte Autoklaveninhalt mit wenig heißem Wasser verdünnt und durch ein Faltenfilter filtriert. Die hellbräunliche Flüssigkeit, die keine Fluoreszenz mehr aufwies, wurde mit

* Siehe Fierz-David. Grdl. O. d. F. Aufl. III. S. 217.

500 ccm konzentrierter techn. Salzsäure unter kräftigem Rühren angesäuert. Diese Zugabe wurde wegen lebhafter SO_2 -Entwicklung mit einiger Vorsicht, aber so rasch vorgenommen, daß die Temperatur durch die Neutralisationswärme auf zirka 100° stieg. Das war nötig, weil man nur unter diesen Bedingungen einen verhältnismäßig grob kristallinischen, leicht filtrierbaren Niederschlag erhalten konnte; andernfalls mußte man sich durch nachträgliche Erwärmung helfen. Das ist jedoch wegen der Möglichkeit der Sulfogruppenabspaltung unerwünscht. Die angesäuerte Lösung wurde unter Rühren abgekühlt und schließlich das in verfilzten Nadeln ausgeschiedene Produkt nach einigem Stehen scharf abgesaugt, dann einige Male mit kalter, mäßig verdünnter Salzsäure (1 Vol. konz. Salzsäure : 2 Vol. Wasser), mit Alkohol und zuletzt mit Aether gedeckt. Daraufhin wurde der Saugkuchen im Dampftrockenschrank gut getrocknet.

Man erhielt 67,5 g 92,0prozentiges Mononatriumsalz der 1-Amino-8-naphthol-2,4-disulfosäure, was einer 69,0prozentigen Ausbeute an chemisch reiner Säure entsprach. Das war die höchste Ausbeute, die im Laufe dieser Arbeit erhalten werden konnte. Eine Reihe von anderen Versuchen, die hier nicht wiedergegeben sind, haben dieses Ergebnis bestätigt, und alle Ausbeuten dieser Versuche schwankten zwischen 60 und 70 Prozent.

Wie gesagt waren die Ergebnisse dieser Reaktion fast immer nur von der Temperatur der Alkalischmelze abhängig. Eine kleine Ueberschreitung der bei 160° liegenden Grenze genügte, die Ausbeute an SS-Säure beträchtlich herunterzudrücken.

Die erhaltene Chicagosäure wurde auf die Anwesenheit der Dioxynaphthalin- und anderen isomeren Sulfosäuren geprüft.

Einerseits suchte man auf Grund der verschiedenen Eigenschaften der mit p-Nitrodiazobenzol entstandenen

Farbstoffe die Anwesenheit der 1,8-Dioxynaphthalin-2,4-disulfosäure nachzuweisen. Die reine 1-Amino-8-naphthol-2,4-disulfosäure gibt in essigsaurer Lösung mit Diazobenzol einen leuchtend blauroten Farbstoff, der durch Soda unverändert bleibt. Im Gegensatz dazu gibt die 1,8-Dioxynaphthalin-2,4-disulfosäure unter gleichen Bedingungen einen sehr ähnlich aussehenden Farbstoff, der aber auf Zusatz von Soda nach gelb umschlägt. Diese Proben wiesen die Anwesenheit der Dioxysäure in der Schmelze immer nach.

Im Gegensatz dazu fielen sie mit der bei richtiger Temperatur hergestellten und nach oben erwähnten Angaben isolierten SS-Säure negativ aus. Ferner wurde auf die Anwesenheit von anderen isomeren Sulfosäuren geprüft, durch die Bildung eines anderen Farbstoffes, der aus der Chicagosäure und diazotiertem o-Dianisidin entsteht. Dieser Farbstoff, Chicagoblau 6 A, bildet ein sehr reines grünstichiges Blau, das auf kleinste Verunreinigungen äußerst empfindlich ist. So z. B. verschiebt die in minimalen Mengen anwesende H-Säure diese reine grünstichige in eine blauviolette Nuance. In unserem Falle ergaben die Vergleiche der Farbstoffe mit dem aus reiner technischer Säure hergestellten keine merklichen Unterschiede. Da die SS-Säure für diese direkt ziehenden lebhaften Chicagoblaufarbstoffe als Zwischenprodukt verwendet wird, erwies sich auch die nach den hier wiedergegebenen Vorschriften hergestellte Säure als den technischen Ansprüchen gewachsen.

III.

Eigenschaften der hergestellten Säuren.

Die Eigenschaften der oben hergestellten Säuren wurden schon in den früheren Arbeiten über diese Naphthylaminsulfosäuren beschrieben. Hier werden diese Eigenschaften nochmals kurz erwähnt und die betreffende Literatur angegeben.

1-Aminonaphthalin-2,4-disulfosäure und ihre Salze.³¹⁾

Die genauen Angaben über die Eigenschaften dieser Säure sind in der Dissertation von R. F. Ed e l m a n n zu finden. Hier wollen wir nur einen kurzen Ueberblick über diese Säure und ihre Salze geben.

	Kristall- form	Kristall- wasser	Löslichkeit	
			18°	100°
Freie Säure	Nadeln	3 Mol.	1: 12	1: 4
Neutrales Natriumsalz	Nadeln	2 Mol.	1: 100	1: 20
Saures Natriumsalz		$\frac{1}{2}$ Mol.	1: 475	1: 28
Neutrales Calciumsalz		$2\frac{1}{2}$ Mol.	1: 198	1: 5
Saures Kaliumsalz		1 Mol.	1: 425	1: 80
Neutrales Bariumsalz		1 Mol.	1: 460	1: 115
Saures Bariumsalz		$1\frac{1}{2}$ Mol.		

Die Lösungen der neutralen Salze fluoreszieren grün.

1,8-Naphthsultam-2,4-disulfosäure und ihre Salze. ³²⁾

Das saure Dinatriumsalz der Naphthsultamdisulfosäure S kristallisiert mit 2 Mol. Kristallwasser in farblosen Nadeln, die stark sauer reagieren und sich leicht, farblos und ohne Fluoreszenz in Wasser lösen.

Das neutrale Trinatriumsalz dieser Säure kristallisiert mit 7 Mol. Kristallwasser (frühere Angaben³³⁾ geben $8\frac{1}{2}$ Mol. an) in gelben Blättchen, die sich im Wasser leicht mit prachtvoller Fluoreszenz (ähnlich dem Fluoreszein) lösen. In gewöhnlichem Alkohol ist dieses Salz schwer löslich, aber aus verdünntem (1 Vol. Wasser : 4 Vol. Alkohol) läßt es sich gut umkristallisieren.

Das neutrale Tribariumsalz ist auch in Wasser sehr leicht löslich.

Alle Salze schmecken intensiv bitter.

1-Amino-8-naphthol-2,4-disulfosäure und ihre Salze. ³⁴⁾

Das Mononatriumsalz der SS-Säure enthält 1 Mol. Kristallwasser. Dieses entspricht den Angaben von *Dressel* und *Kothe* und wurde hier noch durch die Titration mit 0,1n p-Nitrodiazobenzollösung* bestätigt. Dieses Salz löst sich leicht in kaltem Wasser; dagegen minimal in kalter gesättigter Kochsalzlösung oder mäßig konzentrierter Salzsäure. (1 Vol. Salzsäure : 2 Vol. Wasser.)

Um eine bessere Vorstellung bezüglich der Löslichkeit in den zwei letztgenannten Lösungsmitteln zu haben, sei hier ein Beispiel gegeben:

* Die Titration ist nicht sehr scharf, da der entstehende Farbstoff sich nicht vollständig aussalzen läßt.

5,0 g Mononatriumsalz der 1,8-Aminonaphthol-2,4-disulfosäure wurde in 50 ccm gesättigter Kochsalzlösung unter Rückfluß gelöst, nach dem Erkalten abgesaugt, der Saugkuchen in 50 ccm Wasser wieder gelöst und heiß mit 30 ccm konz. techn. Salzsäure angesäuert. Dann wurde die Lösung abgekühlt und in Eis einige Zeit stehen gelassen. Die ausgefallenen verfilzten Nadelchen des Mononatriumsalzes der Chicagosäure wurden abgesaugt, mit mäßig verdünnter Salzsäure, Alkohol und Aether nachgewaschen und schließlich im Dampftrockenschrank getrocknet.

Es wurden 4,8 g = 96% der Ausgangsmenge zurückgewonnen. Woraus zu ersehen ist, daß die Löslichkeit der 1-Aminonaphthol-(8)-2,4-disulfosäure in diesem Lösungsmittel minimal ist.

Die stark verdünnte Lösung der SS-Säure wird durch wenig Eisenchlorid blau, eine konzentrierte grün bis braun gefärbt. Die angesäuerte Lösung der SS-Säure kann man diazotieren. Durch Zusatz von Nitrit färbt sich die Lösung bräunlich-orange und beim Eingießen in eine sodaalkalische H-Säurelösung entsteht eine schön blau-rote Färbung. Andererseits kuppelt die Substanz mit diazotiertem p-Nitranilin in essigsaurem Medium zu einem in glitzernden, braunen Kriställchen ausfallenden Farbstoff, dessen blaurote wässrige Lösung auf Zusatz von Sodalösung nach reinblau umschlägt.

³¹⁾ R. F. Edelmann. Diss. Nr. 426, Zürich, E. T. H.

³²⁾ Dressel und Kothe B. 27, 2141.

³³⁾ Ebenda.

³⁴⁾ Ebenda.

IV. Anhang.

Einleitung.

Nach der eingehenden Untersuchung und Ausarbeitung der Sulfuration der Perisäure wurden noch einige Versuche, die die Acetylierung und die Sulfierung der Acetylperisäure aufzuklären suchten, ausgeführt.

Schon in der älteren Patentliteratur³⁵⁾ sind Angaben zu finden, die besagen, daß die Sulfuration der Acetylperisäure mit Oleum bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Gemisch von 1-Aminonaphthalin-4,8- und 6,8-disulfosäuren führt.³⁶⁾ (Die Nachprüfung dieser Angaben bestätigte ihre Richtigkeit.)

Aus diesem Grunde durfte mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß diese Sulfuration bei Anwendung von energischeren Reaktionsbedingungen weiter zur 1-Acetonaphthalid-4,6,8-trisulfosäure führt, wobei diese durch Verseifung und nachheriger Alkalischmelze in die wertvolle K-Säure übergeführt werden könnte.

Die bisher veröffentlichten Verfahren zur Herstellung der K-Säure beruhen auf der weiteren Sulfierung der 1,5-Naphthalindisulfosäure, deren Nitrierung und Reduktion der entstandenen Nitronaphthalintrisulfosäure.³⁷⁾ Dieses Verfahren ergibt jedoch immer sehr mangelhafte Ausbeute an Aminonaphthalintrisulfosäure. Die vielen Arbeiten, die auf diesem Gebiete ausgeführt worden sind,

brachten weder eine Verbesserung dieser Methode, noch einen anderen Darstellungsweg für diese Säure.

Darum wäre die eben geschilderte Ueberlegung, die eine theoretisch vollkommene Begründung hatte, für die Lösung dieser Frage von großem Interesse. Leider zeigte sich im Verlauf der Versuche etwas anderes. Die Sulfuration der 1-Acetnaphthalid-8-sulfosäure ergibt bei einer Temperatur von 90°—95° mit 20prozentigem Oleum ein Sultam der Trisulfosäure, dem die Konstitution der 1,8-Naphthsultam-2,4,6-trisulfosäure zukommt. Als weiteres Produkt dieser Sulfuration entsteht ein anderer Körper, dessen Konstitution hier nicht aufgeklärt wurde. Seine Eigenschaften findet man auf S. 60 beschrieben.

Außer dieser unerwarteten Reaktion ergab die Herstellung der Acetylperisäure weitere große Schwierigkeiten. Aus diesen Gründen ist ersichtlich, daß die Herstellung der K-Säure nicht auf dem angegebenen Weg zu suchen war. Darum wurden auch die weiteren Versuche in dieser Richtung abgebrochen.

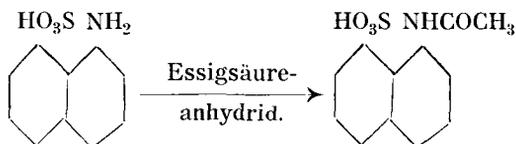
³⁵⁾ F. Bayer & Co. D. R. P. 75.084. 3. 429.

³⁶⁾ Ebenda.

³⁷⁾ Kalle & Co. D. R. P. 93.700. 4. 777; 99.164. 5. 498.

Darstellung der 1-Acetylnaphthalid-8-sulfosäure.

Formel VIII.



Die Herstellung der Acetylperisäure war nicht so einfach durchführbar, wie es in den älteren Angaben zu finden ist. In der Literatur sind drei Acetylierungsmethoden für die Perisäure angegeben. Im Laufe dieser Arbeit wurden Versuche nach allen drei Richtungen ausgeführt und die erhaltenen Ergebnisse hier kurz erwähnt, um einen Ueberblick über die Vor- und Nachteile jeder dieser Methoden zu geben.

1. Die Acetylierung der 1-Aminonaphthalin-8-sulfosäure kann u. a. mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Soda und Wasser als Verdünnungsmittel durchgeführt werden.³⁸⁾ Diese Methode, die sich für die Homologen der Perisäure, höher sulfierte Naphthylamin- und Aminonaphtholsulfosäuren bewährt, hat in diesem Falle keine Dienste geleistet. Die Löslichkeit der Monosulfosäure S und ihrer Salze ist bekanntlich sehr gering. Deswegen erforderte ihre Acetylierung nach der soeben genannten Methode eine sehr große Menge Lösungsmittel. Das verursachte einen äußerst großen Verbrauch an Essigsäureanhydrid. Die Reaktion, die anfänglich sehr heftig vor sich ging, ließ am Ende jedesmal nach, und die letzten Anteile des Ausgangsstoffes konnten kaum mehr acetyliert werden. Das auf diesem Wege hergestellte Acetylierungsprodukt war mit umgesetzter Perisäure stark verunreinigt. Dies war noch durch das Ausfällen der Acetylperisäure aus der wässrigen Lösung mit kon-

zentrierter Salzsäure, was immer eine Verseifung der entstandenen Acetylperisäure bewirkte, begünstigt. Das jeweils erhaltene Acetylierungsprodukt ließ sich in keiner Weise von den bleibenden Resten der Perisäure befreien. Darum wurde diese Methode nicht weiter angewandt.

2. Der zweite Weg ergab bedeutend bessere Resultate. Die Perisäure wurde in Gegenwart von Natriumazetat und Eisessig als Verdünnungsmittel mit Essigsäureanhydrid acetyliert.³⁹⁾ Jeglicher Abschluß der Feuchtigkeit führte zu einer vollständigen Umsetzung der Sulfosäure in ihr Acetylderivat. Die Schwierigkeiten, eine reine Acetylperisäure zu bekommen, traten erst später ein, und zwar bei ihrer Abscheidung, die auch hier mittelst Salzsäure vorgenommen werden mußte. Bei vorsichtigem Arbeiten konnte man ein relativ reines Produkt bekommen, dem jedoch noch ziemlich viel Salzsäure anhaftete, die nicht gut entfernt werden konnte. Die Anwesenheit von Salzsäure bewirkte einen ständigen Zerfall der Acetylperisäure und der Abspaltung von Essigsäure.

3. Erst vor kurzem erschien auf diesem Gebiet eine neue Arbeit,⁴⁰⁾ die eine wirklich einwandfreie Methode für die Acetylierung der Perisäure beschrieb. Die Acetylierung wurde unter Anwendung von Pyridin als Verdünnungsmittel mit Essigsäureanhydrid durchgeführt. Auf diese Weise erhielt man viel reinere und von Ausgangssäure freie Produkte. Auch die Dauer der Reaktion war bedeutend kürzer als bei den vorher erwähnten Acetylierungen.

Ohne Zweifel erwies sich diese Methode vom chemischen Standpunkt aus als die vorteilhafteste von allen, die praktische Ausführung wird jedoch wahrscheinlich zu teuer für technische Zwecke.

Abschließend sind hier noch zwei Beispiele der beiden letztgenannten Acetylierungen wiedergegeben.

Acetylierung Nr. 1.

Nach D. R. P. 75.084.

In eine Mischung von

300 g Eisessig,

60 g Essigsäureanhydrid und

40 g Natriumazetat, die sich in einem 500 ccm fassenden Rundkolben befand, wurden

39 g 1-Naphthylamin-8-sulfosaures Natrium (M/5) eingetragen und das Reaktionsgemisch zirka 24 Stunden am Rückflußkühler bei einer Temperatur von zirka 130°—150° gekocht. Kurz nach der Temperaturerhöhung löste sich der Ausgangsstoff unter Dunkelfärbung auf. Eine nach 24 Stunden dem Acetylierungsgemisch entnommene Probe reagierte weder mit Diazoverbindung noch mit Nitrit, was das Reaktionsende andeutete. Daraufhin wurde der auf 40° abgekühlte Kolbeninhalt mit zirka 50 ccm konz. techn. Salzsäure angesäuert, der Niederschlag abfiltriert und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Man erhielt 50 g der Acetylperisäure, was einer Ausbeute von 94.6% der theoretisch möglichen Menge entsprach.

Die, auf diese Weise isolierte Acetylverbindung gab mit der Diazoverbindung eine für die Perisäure charakteristische Färbung, deren Intensität mit dem Alter der Präparate zunahm, und zwar deshalb, weil dieses Produkt noch sehr viel Salzsäure in sich schloß, was den Zerfall der Acetylperisäure in ihre Komponente begünstigte.

Im Verlauf der weiteren Versuche ergab sich folgendes: eine längere Zeit aufbewahrte Acetylperisäure verhält sich während der Sulfierung mit 20prozentigem Oleum im Vergleich zur frisch hergestellten verschieden.

Von der jeweils vorhandenen Perisäure konnte die Acetylverbindung kaum befreit werden. Auch die Ver-

suche durch Umlösen der Verbindung in Alkohol haben keine besseren Resultate ergeben. (Unlöslichkeit der Perisäure in Alkohol.)

Acetylierung Nr. 2.

Nach Forster, Hanson und Watson.

In eine Mischung von

30 g Pyridin und

60 g Essigsäureanhydrid, die sich in einem 150 ccm fassenden Rundkolben befand, wurden

60 g des Natriumsalzes der Monosulfosäure S zugegeben.

Dieses Gemisch wurde bis zum Sieden erhitzt (zirka 130°—140°). Die Reaktion war im Gegensatz zur Literaturangabe (4 Stunden) erst nach zirka 18 Stunden beendet. Danach wurde das Acetylierungsgemisch auf 10° gekühlt und mit 150 ccm konz. techn. Salzsäure angesäuert. Der aus Acetylperisäure und Pyridinchlorhydrat gebildete Niederschlag wurde auf einer Nutsche abgesaugt, durch Auswaschen mit Aceton vom Pyridinsalz befreit und das fast farblose Produkt im Vakuumexsikkator getrocknet.

Man erhielt 59,5 g der Acetylperisäure, was einer Ausbeute von **92,1%** der theoretisch möglichen Menge entsprach. Dieses Produkt war bedeutend reiner und haltbarer, als das bei der vorherigen Acetylierung erhaltene.

³⁸⁾ D. R. P. 12900. 4. 216.

³⁹⁾ F. Bayer & Co. 75084. 3. 429.

⁴⁰⁾ Forster, Hanson and Watson, Chem. Ind. 1928, 155 T.

Sulfuration der 1-Acetnaphthalid-8-sulfosäure.

Sulfuration Nr. 12.

Nach D. R. P. 75.084 mit 20prozentigem Oleum in der Kälte.

In einem 500 ccm Dreihalskolben, der wie üblich mit einem Rührer, Thermometer und Chlorcalciumrohr versehen war, wurden

260 g 20prozentiges Oleum auf 10° abgekühlt und in die rasch bewegte Flüssigkeit

26,5 g 1-Acetnaphthalid-8-sulfosäure (M/10) unter Vermeidung jeglicher Temperaturerhöhung eingetragen. Nach zirka 12stündigem Stehen bei zirka 20° löste sich die Ausgangssäure in Oleum unter Dunkelfärbung auf. Nach Ablauf von zirka 48 Stunden konnte man keine Perisäure mehr in dem Sulfierungsgemisch nachweisen. Die Reaktion wurde abgebrochen und der Kolbeninhalt auf Eis gegossen, mit Wasser auf 3 Liter verdünnt und zirka 3 Stunden am Rückfluß gekocht, was eine vollständige Abspaltung des Acetylrestes bewirkte.

Darauf wurde diese Lösung auf üblichem Wege mit 300 g Kreide neutralisiert und die entstandenen Calciumsalze der Sulfosäuren mit zirka 100 ccm 2n-Natriumcarbonatlösung in die entsprechenden Natriumsalze übergeführt. Die Lösung der Natriumsalze wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Nach 24stündigem Stehen wurde die Kristallmasse abgesaugt und der Niederschlag mit gesättigter kalter Kochsalzlösung, dann mit Alkohol und Aether nachgewaschen.

Es wurden 10,2 g getrocknetes Dinatriumsalz der Disulfosäure S erhalten, was einer **26,6**prozentigen Ausbeute der theoretisch möglichen Menge entsprach.

Nach dem Ansäuern mit konzentrierter, technischer Salzsäure schied sich aus dem Filtrat die 1-Naphthylamin-6,8-disulfosäure voluminös aus. Dieser Niederschlag wurde nach 24stündigem Stehen abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und im Dampftrockenschrank getrocknet.

Somit wurden 19,5 g des Dinatriumsalzes der 1-Aminonaphthalin-6,8-disulfosäure erhalten, was einer Ausbeute von 56,4% entspricht.

Diese Verhältnisse verändern sich nur unwesentlich mit der Erhöhung der Konzentration des Oleums oder durch Anwendung von Chlorsulphonsäure. Erst die Erhöhung der Temperatur beeinflusste den Verlauf der Sulfuration der 1-Acetnaphthalid-8-sulfosäure sehr stark.

Sulfuration Nr. 13.

Mit 20prozentigem Oleum in der Wärme.

In 240 g 20prozentiges Oleum, die sich in einem 500 ccm fassenden Rundkolben befanden, wurden bei Zimmertemperatur

27 g 1-Acetnaphthalid-8-sulfosäure eingetragen.

Als sich diese in der Sulfierungsflüssigkeit homogen verteilt hatte, wurde die Temperatur auf 90°—95° erhöht. Schon nach kurzer Erwärmungszeit setzte im Sulfierungsgemisch Kristallisation ein und war nach zirka 30 Stunden beendet. Darauf wurde die Reaktion unterbrochen und die abgekühlte Sulfierungsbrühe nach einigem Stehen durch eine Glasnutsche filtriert. Der Niederschlag wurde unter a, das Filtrat unter b, jedes für sich aufgearbeitet.

a) Der Saugkuchen wurde in wenig Wasser aufgelöst und in üblicher Weise mit zirka 70 g Kreide in die Calciumsalze und mit zirka 100 ccm 2n-Natroncarbonatlösung in die Natriumsalze übergeführt. Die saure Lösung

der Säure war farblos. Die Zugabe von Kreide, bzw. das Ueberschreiten des Neutralpunktes rief eine intensive Gelbfärbung hervor. Zu der stark eingeeengten Lösung der Natriumsalze wurde Alkohol bis zur Trübung zugesetzt. Beim Abkühlen schied sich ein dickes, gelbes Oel aus, das nach und nach zu einer Kristallmasse erstarrte.

Es wurden 27 g dieses Sulfierungsproduktes erhalten.

Die Eigenschaften dieses Körpers sind folgende:
die freie Säure ist in Wasser leicht und farblos löslich und kristallisiert gut aus Oleum;
das neutrale Natriumsalz ist äußerst leicht mit gelber Farbe löslich und kann aus seiner wässerigen Lösung nur mit Alkohol in Form eines gelben Oels, das zu Kristallen erstarrt, abgeschieden werden;
die Analyse dieses Salzes wies auf ein Tetranatriumsalz einer Sultamtrisulfosäure hin;

gef.: Na = 17,22%; Na = 17,30%

ber.: Na = 17,26%

auch das neutrale Bariumsalz ist in Wasser sehr gut löslich und verhält sich in allen Einzelheiten gleich wie das Na-Salz;

die Lösung der neutralen Salze fluoreszieren gleich wie die aller anderen Sultame;

das Produkt hatte keine Fähigkeit, Nitrit zu absorbieren, aber mit Diazoverbindung entstand langsam ein rot-orangen Farbstoff;

die Alkalischmelze führte bei 150° zu einem Gemisch von Aminonaphthol- und Dioxynaphthalintrisulfosäuren; unter Einwirkung von 20prozentiger Salzsäure entstand bei Siedehitze aus dieser Säure die 1-Aminonaphthalin-6,8-disulfosäure, was auf die Sulfogruppe in 6-Stellung deutete.

Auf die Analyse und die oben beschriebenen Eigenschaften gestützt, kann man sicher sagen, daß dieses

Produkt mit der schon in dem D. R. P. 79.566. 4. 530., beschriebenen, 1,8-Naphthsultam-2,4,6-trisulfosäure identisch ist.

Die erhaltenen 27 g entsprachen einer Ausbeute von **50.6%** der theoretisch möglichen Menge.

b) Das Filtrat wurde mit zirka 300 g Kreide neutralisiert und mit zirka 200 ccm 2n-Natriumcarbonatlösung in die Natriumsalze umgewandelt. Nach Entfernung des Calciumcarbonats wurde die Lösung stark eingeeengt, und nach 12stündigem Stehen fiel ein sehr schön kristallisiertes Produkt aus. Dieses wurde abgenutscht, mit kalter, gesättigter Kochsalzlösung von der anhaftenden Mutterlauge befreit und bei 100° getrocknet.

Es wurden **18 g** dieses Produktes erhalten.

Die Konstitution dieses Körpers wurde im Laufe dieser Arbeit nicht ermittelt.

Seine Eigenschaften sind folgende:

das neutrale Natriumsalz ist schön kristallisiert und leicht aus Wasser umzukristallisieren;

die Analyse des bei 150° im Vakuum getrockneten Natriumsalzes ergab folgende Werte:

C = 24,54%, H = 2,74%, S = 18.80%, Na = 9.17%;

(merkwürdigerweise wurde vollkommenes Fehlen von Stickstoff festgestellt);

das neutrale Bariumsalz ist in Wasser sehr schwer löslich und kristallisiert in kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen;

die aus dem Bariumsalz mittelst Schwefelsäure hergestellte freie Säure kristallisierte in länglichen Nadeln, die nur bei absolutem Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt werden konnten. Es genügten einige Minuten Lufteinwirkung, um diese Nadeln zu zerstören;

die Diazoverbindung gab mit diesem Produkt keine Farbstoffbildung, ebenso brachte die Einwirkung von

20prozentiger Salzsäure bei Siedetemperatur keine merkliche Veränderung;

die Alkalischmelze, die bei 250° ausgeführt wurde, ergab keinen Anhaltspunkt zur Identifizierung dieses Stoffes.

In der nach der Filtration des oben beschriebenen Körpers gebliebenen Mutterlauge konnte man noch die Anwesenheit von 1-Aminonaphthalin-4,8- und -6,8-disulfosäure mit Hilfe der Farbreaktionen festzustellen. Sie waren jedoch nur in untergeordneter Menge vorhanden.

Lebenslauf.

Ich, Alexander Karl Wielopolski, Verfasser dieser Arbeit, aus Polen, wurde im Jahre 1910 als Sohn des Alexander Wielopolski und der Sophie, geb. Broel-Plater, in Chroberz, Polen, geboren.

Ich besuchte die Mittelschule in Warschau und absolvierte sie im Jahre 1929. Hierauf tat ich meine ein- einhalbjährige Militärdienstpflicht und zog im Oktober 1930 nach Zürich, wo ich in die Chemische Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule trat.

Im Frühling 1934 erhielt ich das Diplom als Ingenieur-Chemiker.

Vom Mai 1934 an führte ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fierz die vorliegende Promotionsarbeit im Laboratorium für technische Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich aus.