universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Chemie des Steinkohlentheers

mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe

Die Rohmaterialien

Schultz, Gustav

Braunschweig, 1900

Sulfosäuren

urn:nbn:at:at-ubi:2-3656

Darstellung[1]). Man erhitzt 25 Thle. β-Naphtol, 25 Thle. absoluten Methylalkohol und 10 Thle. Schwefelsäure unter geringem Druck mehrere Stunden auf 125°.

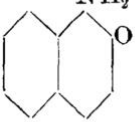
Bildet, aus Aether krystallisirt, bei 72° schmelzende Blättchen. Siedep. 274°. Riecht nach Neroliöl und kommt unter den Namen Nerolin, Jara-Jara etc. für Parfümeriezwecke in den Handel.

β-Naphtoläthyläther[2]):

,

wird in analoger Weise wie der Methyläther dargestellt und bildet eine krystallinische, verdünnt nach Akazien, concentrirt unangenehm riechende Masse, welche bei 37° schmilzt und bei 274 bis 275° siedet.

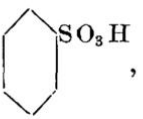
Durch Nitriren in Eisessig liefert er den Mononitro-β-naphtoläthyläther, woraus durch Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure der

Amido-β-naphtoläther: 

,

dargestellt wird, welcher zur Farbenfabrikation (als Entwickler) Verwendung findet.

Sulfosäuren.

Benzolmonosulfosäure[3]): 

,

wird bei hohen Preisen von Carbolsäure behufs Gewinnung von letzterer bisweilen technisch dargestellt. Sonst dient sie als Zwischenproduct zur Darstellung von Benzoldisulfosäuren (für Resorcin).

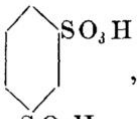
Darstellung. a) 1 Thl. Benzol wird mit 5 Thln. gewohnlicher Schwefelsäure ca. zwei Tage im Autoclaven auf 100° erhitzt.

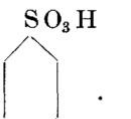
b) 2 Thle. Benzol werden mit 3 Thln. rauchender Schwefelsäure unter gelindem Erwarmen geschuttelt, bis das Benzol nicht mehr gelost wird. Man hebt das ungeloste Benzol ab, erwarmt die schwefelsaure Lösung mit Wasser und neutralisirt dieselbe in gewohnlicher Weise mit Kalk oder Kreide.

---

[1]) Vergl. Henriques, Ann. **244**, 72. — [2]) Vergl. L. Paul, Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, Heft 20. — [3]) Thiophensulfosaures Natrium: $C_4H_3S . SO_3Na$, aus Thiophen und rauchender Schwefelsäure und Ueberfuhrung in das Natriumsalz, weisses, krystallinisches, in Wasser lösliches Pulver, wird bei Prurigo in Salbenform mit Lanolin oder Vaselin empfohlen.

Aus der vom Gyps befreiten Losung wird das Natronsalz dargestellt, welches zum Verschmelzen von Carbolsäure dient.

m-Benzoldisulfosäure:  , und



p-Benzoldisulfosäure: .

Wird Benzol oder Benzolsulfosäure mit einem Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure behandelt, so entsteht ein Gemenge von *m*-Benzoldisulfosäure und *p*-Benzoldisulfosäure, von welchen die erstere wesentlich bei kürzerer Dauer der Einwirkung und niedrigerer Temperatur, die letztere bei längerer Dauer und höherer Temperatur gebildet wird.

Darstellung[1]). 50 g Benzol werden unter 40° mit 200 g rauchender Schwefelsaure geschüttelt und sodann allmählich bis auf 100° erwarmt, bis das Benzol verschwunden ist. Darauf erhitzt man noch eine bis zwei Stunden bis auf 275°, lasst erkalten, giesst das Reactionsproduct in ein Liter Wasser und neutralisirt mit Kalkmilch aus 96 g Aetzkalk. Nach dem Abfiltriren vom Gyps wird das gelöste Kalksalz mit 91 g Pottasche (resp. der entsprechenden Menge Soda) in das Kalisalz (resp. in das Natronsalz) umgewandelt und die Losung des letzteren nach dem Abfiltriren von dem kohlensauren Kalk abgedampft. Dampft man die Lösung des Kalisalzes auf ein spec. Gew. von 1,275 ein und lasst erkalten, so krystallisirt das Kalisalz der *m*-Benzoldisulfosäure aus, während das Kalisalz der *p*-Benzoldisulfosäure in Lösung bleibt.

Eigenschaften. Die Kalisalze der beiden Benzoldisulfosäuren (*m*- und *p*-) krystallisiren mit 1 Mol. Krystallwasser. Von dem Salz der *m*-Benzoldisulfosäure lösen sich 66,6 Thle. in 100 Thln. Wasser bei 100°, während von der *p*-Benzoldisulfosäure unter derselben Bedingung 100 Thle. in Lösung gehen. — Das Natronsalz der *m*-Benzoldisulfosäure krystallisirt mit 4 Mol. H_2O.

Beim Schmelzen mit Aetznatron oder Aetzkali gehen beide Benzoldisulfosäuren zunächst in *m*-Phenolsulfosäure und bei weiterem Verschmelzen in Resorcin über.

Toluolsulfosäuren.

Technisch wichtig ist vor Allem die *o*-Toluolmonosulfosäure und zwar für die Fabrikation von Saccharin. Die *p*-Toluolmonosulfo-

[1]) Monit. 1878, p. 1169; vergl. Dingl. pol. J. **263**, 155.

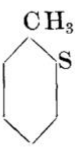
säure wird zur Herstellung von *p*-Kresol dargestellt. *m*-Toluolsulfosäure findet technisch keine Verwendung.

Die drei isomeren Toluolsulfosäuren entstehen gleichzeitig (hauptsächlich die *o*- und *p*-Verbindung) beim Auflösen von Toluol in möglichst wenig rauchender Schwefelsäure. Die *o*- und *p*-Säure können nach D. R.-P. Nr. 57391 durch Schwefelsäure von 66 Proc. H_2SO_4, worin die *p*-Säure unlöslich ist, getrennt werden. Die Trennung der beiden Säuren kann auch durch die verschiedene Löslichkeit besitzenden Kalisalze oder durch die daraus mit Phosphorchlorid herstellbaren Sulfochloride geschehen, von denen das *o*-Toluolsulfochlorid flüssig, das *p*-Toluolsulfochlorid fest ist und bei 69° schmilzt. Letztere entstehen auch bei der Einwirkung von Schwefelsäuremonochlorhydrin auf Toluol.

o-Toluolsulfosäure wird erhalten, wenn man nach D. R.-P. Nr. 68708 die Diazoverbindung aus *p*-Amidotoluol-*o*-sulfosäure in die Hydrazinsulfosäureverbindung überführt und letztere mit Alkalien zersetzt, wobei folgende Reaction stattfindet:

$$C_6H_3\begin{cases}[1]\,CH_3\\[2]\,SO_3Na\\[4]\,NH{-}NH.SO_3Na\end{cases} + NaOH = N_2 + H_2O + Na_2SO_3 + C_6H_3\begin{cases}[1]\,CH_3\\[2]\,SO_3Na.\\[4]\,H\end{cases}$$

o-Toluolsulfosäure:



Darstellung. a) Trennung von der *p*-Toluolsulfosaure nach dem D. R.-P. Nr. 35211.

Toluol wird mit gewöhnlicher Schwefelsaure unter andauerndem Rühren bei einer Temperatur, welche 100° nicht übersteigen darf, so lange behandelt, bis das Toluol verschwunden ist. Man lasst das Gemisch in kaltes Wasser fliessen, stumpft mit Kreide ab, filtrirt vom Gyps ab und führt das Kalksalz mit Soda in das Natronsalz uber. Das letztere wird zur Trockne gedampft; es enthalt 40 bis 50 Proc. *o*-Toluolsulfosäure; der Rest besteht wesentlich aus dem Salz der *p*-Saure. Das Gemisch der beiden Natronsalze wird mit Phosphortrichlorid gemengt und unter bestandigem Umruhren mit Chlor bei einer Temperatur behandelt, welche hart unterhalb des Siedepunktes des Phosphoroxychlorids liegt. Letzteres wird nach Beendigung der Reaction abdestillirt. Der Rückstand wird hierauf abgekuhlt und in einer Centrifuge ausgeschleudert. Dabei bleibt das feste *p*-Toluolsulfochlorid (Schmelzp. 69°) zuruck, wahrend das flüssige *o*-Toluolsulfochlorid[1]) ablauft. Letzteres wird

[1]) Die Darstellung der Toluolsulfochloride geschieht nach D. R.-P. Nr. 98030 (Société des usines du Rhône anc. Gilliard, P. Monnet et Cartier) einfacher durch Einwirkung von 4 Thln. Schwefelsäurechlor.

mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak in das bei 153° schmelzende *o*-Toluolsulfamid[1]) umgewandelt. Die Ausbeute ist quantitativ. Von dem gleichzeitig gebildeten Salmiak wird es durch Waschen mit Wasser getrennt.

Letzteres liefert durch Oxydation Saccharin. Zur Herstellung des letzten Productes kann auch noch *p*-toluolsulfosäurehaltige Toluolsulfosäure verwendet werden, da das aus letzterem nebenbei gewonnene, bei 136° schmelzende *p*-Toluolsulfamid bei der Oxydation in die vom Saccharin trennbare *p*-Sulfamidbenzoesaure übergeht.

b) Darstellung nach dem D. R.-P. Nr. 68708.

280 Thle. *p*-Toluidin-*o*-sulfosaure (durch Sulfuriren von *p*-Nitrotoluol und Reduction der erhaltenen *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure dargestellt) werden mit einer abgekühlten Mischung von 233 Thln. Schwefelsäure und 1500 Thln. Wasser übergossen und bei einer Temperatur von 7 bis 10° mit einer Lösung von 106,5 Thln. Natriumnitrit in 1000 Thln. Wasser diazotirt.

Diese Mischung wird hierauf unter 5° abgekühlt und in 3000 Thle. einer ebenfalls auf diese Temperatur abgekühlten Calciumbisulfitlösung von 4 bis 4,5 Proc. CaO-Gehalt eingetragen.

Nach mehrstündigem Stehen wird die mit Eis gekühlte Lösung durch Eintragen von 40 Thln. Zinkstaub in kleinen Portionen reducirt und nach vollständiger Entfärbung gekalkt, der Niederschlag abgepresst und wiederholt ausgewaschen. Das Filtrat und die Waschwässer werden vereinigt, mit 430 Thln. festem Barythydrat versetzt und so lange gekocht, bis eine filtrirte Probe auf Zusatz von Natronlauge keine Gasentwickelung mehr giebt. Sobald dieser Punkt erreicht ist, wird das uberschussige Barythydrat durch Zusatz von Ammoncarbonat oder durch Einleiten von Kohlensaure ausgefallt. Alsdann filtrirt man den Niederschlag ab, verdampft das Filtrat zu einem Krystallbrei und lasst erkalten. Das krystallinisch ausgeschiedene *o*-toluolsulfosaure Natron wird abgepresst und durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten. In dem vorliegenden Beispiel kann das Calciumbisulfit durch die Bisulfite des Kaliums oder Natriums ersetzt werden und das Barythydrat durch Kali- oder Natronlauge. Im letzteren Falle verläuft die Reaction bedeutend schneller; man erhält hierbei nach dem Neutralisiren und Eindampfen der Reactionsflussigkeit das *o*-toluolsulfosaure Natron, jedoch stets vermischt mit den Mineralsalzen des Kaliums und Natriums, von denen das reine *o*-toluolsulfosaure Salz nur durch Ausziehen mit starkem Alkohol und wiederholtes Auskrystallisiren aus Alkohol getrennt werden kann.

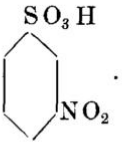
c) Trennung der *o*- von der *p*-Toluolsulfosäure nach dem D. R.-P. Nr. 57391.

I. Man digerirt 1 Thl. des Gemenges der Natronsalze der Toluolsulfosauren mit 4 Thln. 66-proc. Schwefelsäure in der Kälte oder bei gelinder Wärme. Nach etwa vier Stunden ist die *o*-Toluolsulfosäure in Lösung gegangen. Man filtrirt durch ein Saugfilter oder centrifugirt. Die *p*-Toluolsulfosaure bleibt zuruck. Die in der Schwefelsaure gelöste *o*-Toluolsulfosäure wird durch Behandeln mit Kalk oder Kalksalz in bekannter Weise gewonnen.

---

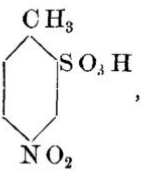
hydrin auf 1 Thl. Toluol unter 5°. Die Sulfochloride entstehen in theoretischer Ausbeute (darunter 60 Proc. des *o*-Chlorids). — [1]) Gemische von *o*- und *p*-Toluolsulfamiden lassen sich nach D. R.-P. Nr. 77435 (Dr. Fr. v. Heyden Nachf.) durch partielle Krystallisation der Alkali-, vorzugsweise der Natronsalze trennen. Die Orthosalze sind schwerer loslich als die Parasalze.

II. 110 Thle. Toluol werden mit 600 Thln. concentrirter Schwefelsäure bei gewohnlicher Temperatur sulfurirt. Nachdem alles Toluol gelöst ist, setzt man unter Kuhlung von aussen 250 Thle. Eis oder Wasser hinzu und rührt, bis die ganze Masse zu einem dicken Brei erstarrt ist. Hierauf filtrirt man durch ein Saugfilter oder centrifugirt. Die *p*-Toluolsulfosaure bleibt in Krystallen zurück. Die beiden Sulfosäuren werden in bekannter Weise durch Behandeln mit Kalk bezw. Soda in die Salze übergeführt.

m-Nitrobenzolsulfosäure: 

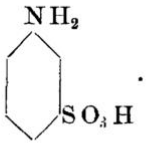
Die drei Modificationen der Nitrobenzolsulfosäure bilden sich gleichzeitig, sowohl beim Nitriren von Benzolsulfosäure als auch bei dem Behandeln von Nitrobenzol mit rauchender Schwefelsäure, wobei als Hauptproduct (90 Proc. und darüber) Metanitrobenzolsulfosäure entsteht. Letztere wird zum Zweck der Darstellung von *m*-Amidobenzolsulfosäure (Metanilsäure) im Grossen fabricirt.

Darstellung und Trennung. Man trägt 1 Thl. Nitrobenzol in 4 Thle. rauchende Schwefelsäure ein und erwärmt endlich auf ca. 80°, bis die erhaltene Losung beim Vermischen mit Wasser klar bleibt. Fur die Ueberfuhrung in die rohe Metanilsaure kann das so erhaltene Product direct verwendet werden. Soll die *m*-Nitrobenzolsulfosaure, resp. ein Salz derselben isolirt werden, so wird das Reactionsproduct in Wasser gegossen und mit Kalkmilch neutralisirt. Man filtrirt von dem Gyps ab und dampft das Kalksalz bis zur Krystallisation ein. Hierbei scheidet sich zuerst — neben Gyps — das Kalksalz der *m*-Nitrobenzolsulfosaure ab, wahrend die Mutterlauge die Salze der isomeren Säuren enthalten. Das Salz der *m*-Säure kann auch einfacher durch Aussalzen isolirt werden. Das Kalksalz der *m*-Nitrobenzolsulfosaure krystallisirt mit 2 Mol. H_2O.

p-Nitrotoluolsulfosäure: 

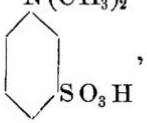
ist das Ausgangsmaterial für Diamidostilbendisulfosäure und einige gelbe und braune Farbstoffe (Curcumin, Directgelb, Micadobraun etc.).

Darstellung. 1 Thl. *p*-Nitrotoluol wird in 3 Thle. rauchende Schwefelsaure von 23 Proc. SO_3 eingetragen und bei 25 bis 30° stehen gelassen, bis eine Probe sich vollständig in Wasser löst. Man giesst das Product sodann in 15 Thle. gesattigte Kochsalzlosung, wobei das Natronsalz der *p*-Nitrotoluolsulfosaure sich fast vollstandig abscheidet. Es wird nach dem Erkalten filtrirt, mit gesattigter Kochsalzlosung angeruhrt und nochmals filtrirt. Das Kalisalz, mit Chlorkalium erhalten, bildet schone Nadeln.

m-Amidobenzolsulfosäure, Metanilsäure: 

Darstellung. Man geht von dem Rohproduct aus, welches durch directes Sulfuriren von *m*-Nitrobenzol entsteht und reducirt dasselbe nach Verdunnen mit Wasser mit Eisen (auf 50 kg Nitrobenzol, 500 Liter Wasser und 75 kg Eisenfeilspäne). Nach der Reduction wird das Eisen und die Schwefelsaure mit Kalk entfernt.

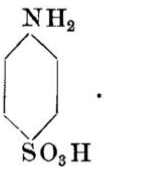
Lange, feine, concentrisch gruppirte, wasserfreie Nadeln, oder wasserhelle, klinorhombische Prismen, welche $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten. Beim Behandeln mit salpetriger Säure entsteht *m*-Diazobenzolsulfosäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]SO_3\\[3]N{=}N\end{cases}>$.

Dimethylanilin-*m*-sulfosäure: 

entsteht nach D. R.-P. Nr. 48151 bei der Sulfuration von Dimethylanilin bei gelinder Temperatur mit rauchender Schwefelsäure, während mit gewöhnlicher Schwefelsäure und höherer Temperatur die technisch werthlose Dimethylanilin-*p*-sulfosäure gebildet wird.

Darstellung. 10 kg Dimethylanilin werden in 65 kg rauchende Schwefelsäure von 30 Proc. SO_3 eingetragen und so lange auf 55 bis 60° erwarmt, bis sich eine Probe klar in alkalischem Wasser auflost, hierauf wird das Reactionsproduct in Wasser eingetragen, gekalkt und das Kalksalz in das Natronsalz übergefuhrt.

Das Natronsalz der Dimethylanilin-*m*-sulfosäure ist im Gegensatz zu dem der isomeren Parasäure in Alkohol leicht löslich. Mit *p*-Diazonitrobenzolchlorid liefert sie einen rothen Azokörper, während die *p*-Säure damit unverändert bleibt.

p-Amidobenzolsulfosäure, Sulfanilsäure: 

Darstellung. a) Nach dem sog. Backverfahren. 50 kg Anilin werden in 57,5 kg Schwefelsäure von 66° B., welche sich in einer eisernen Pfanne befindet, eingeruhrt. Man erhitzt sodann im Luftbade, bis man in vier Stunden auf 205° kommt und hält sechs Stunden bei dieser Temperatur.

b) Mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure. 1 Thl. Anilin und 2 Thle. englische Schwefelsaure werden bis auf ca 180 bis 190° erhitzt, bis kein Anilin mehr vorhanden ist.

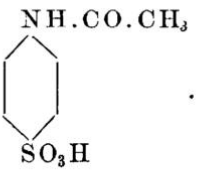
Das nach a) oder b) erhaltene Product wird in Wasser eingetragen, mit Kalkmilch behandelt, das Kalksalz in das Natronsalz umgesetzt und dieses zur Krystallisation eingedampft. Aus der Mutterlauge wird die noch vorhandene Sulfanilsäure mit Salzsäure abgeschieden.

Die Sulfanilsäure ist schwer in kaltem Wasser (in 128 Thln. bei 0°, in 112 Thln. bei 15°), leichter in kochendem Wasser löslich und krystallisirt in rhombischen Tafeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das schon an trockener Luft entweicht, wobei die Krystalle verwittern. Von Alkohol und Aether wird sie nicht aufgenommen. Sie kann auf 220° erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Rauchende Schwefelsäure führt die Sulfanilsäure in Amidobenzoldisulfosäure über. Salpetrige Säure liefert *p*-Diazobenzolsulfosäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]SO_3\\[4]N{=}N\end{cases}>$ (farblose, in trockenem Zustande explosive Nadeln), welche in grossen Mengen zur Darstellung von Azofarbstoffen und Tartrazin verwendet wird. Die Sulfanilsäure wird als Mittel gegen Katarrhe empfohlen.

Salze. Die Sulfanilsäure bildet mit Basen leicht lösliche und gut krystallisirende Salze, welche durch Salzsaure oder Schwefelsaure unter Abscheidung von Sulfanilsaure zerlegt werden.

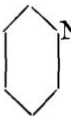
Das Barytsalz bildet mit $3^1/_2$ Mol. H_2O rechtwinkelige, in Wasser leicht losliche Prismen; das Natronsalz krystallisirt mit 2 Mol. H_2O aus Wasser in grossen, achteckigen Tafeln, aus Alkohol in Nadeln oder Prismen.

Acetanilidsulfosäure:



Das Natriumsalz dieser Säure, welches unter dem Namen Cosaprin in den Handel kommt, wird nach dem D. R.-P. Nr. 92796 von F. Hoffmann — La Roche u. Co. durch sechs- bis achtstündiges Kochen von gleichen Theilen sulfanilsaurem Natrium und Eisessig dargestellt. Es entsteht auch nach dem D. R.-P. Nr. 101777 derselben Firma durch Erhitzen von *p*-Bromacetanilid mit einer wässerigen Auflösung von neutralem Natriumsulfit im Autoclaven.

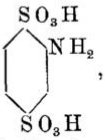
Kleinkrystallinische, leicht in Wasser, schwer in Alkohol und Aether lösliche Masse. Der Körper soll als Antipyreticum Verwendung finden, wobei er dem Antifebrin gegenüber den Vorzug der Wasserlöslichkeit und Ungiftigkeit hat.

Eine damit isomere Substanz:  ,

welche zu demselben Zweck Verwendung finden soll, entsteht nach dem D. R.-P. Nr. 79174 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. durch Erhitzen von ω-Chloracetanilid:

$$C_6H_5.NH.CO.CH_2.Cl,$$

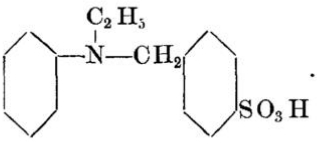
mit einer wässerigen Lösung von Natriumsulfit. Das dabei erhaltene Salz schmilzt bei 284°.

m-Amidobenzol-*p*-disulfosäure:  ,

entsteht nach dem D. R.-P. Nr. 77192 der Badischen Anilin- und Sodafabrik, wenn man die aus *o*-Chlornitrobenzol dargestellte *m*-Nitrobenzol-*p*-chlorsulfosäure mit einer wässerigen Losung von Natriumsulfit kocht, und darauf die dabei gebildete Nitrobenzoldisulfosaure mit Eisen und Essigsäure reducirt.

Sulfosäuren des Methylbenzylanilins und Aethylbenzylanilins.

Durch Sulfurirung des Methylbenzylanilins und Aethylbenzylanilins mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte entstehen Monosulfosäuren, deren Sulfogruppe sich im Benzylreste befindet. Beim Sulfuriren in der Wärme werden Disulfosäuren gebildet [1]), bei welchen die zweite Sulfogruppe in dem Phenylreste in Metastellung zum Stickstoffatom tritt.

Aethylbenzylanilinmonosulfosäure:  .

Darstellung. 2 Thle. Aethylbenzylanilin werden in 5 Thle. rauchende Schwefelsäure unter 50° eingetragen und dann so lange auf 80° erhitzt, bis alles Aethylbenzylanilin in die Sulfosaure ubergegangen ist, und eine Probe sich in alkalischem Wasser auflost. Wird das Reactionsproduct in wenig Wasser (ca. 3 Thle.) gegossen, resp. partiell mit Lauge gesattigt (Fr. P. Nr. 198415), so scheidet sich die freie Saure bei längerem Stehen ab

Die Säure, welche ebenso wie ihr Barytsalz krystallisirt erhalten werden kann, dient zur Darstellung von grünen, blauen und violetten Farbstoffen.

[1]) D. R.-P. Nr. 69777 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.

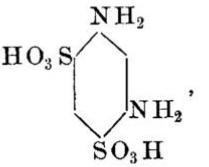
Diphenylaminsulfosäuren.

Wird Diphenylamin mit concentrirter Schwefelsäure von 66° B. oder besser mit einem Gemenge von gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure auf 150 bis 170° erhitzt, so entsteht ein Gemisch von Diphenylaminmonosulfosäure: $C_6H_5NH.C_6H_4.SO_3H$, und Diphenylamindisulfosäure: $C_{12}H_8(NH)(SO_3H)_2$. Die beiden Säuren lassen sich mit Hülfe ihrer Barytsalze trennen.

Von diesen ist das Salz der Disulfosäure sehr leicht in Wasser löslich. Der diphenylaminmonosulfosaure Baryt ist weit schwerer in Wasser löslich und bildet silberglänzende Blättchen. Das Bleisalz der Monosulfosäure ist in kaltem Wasser nur wenig löslich und krystallisirt in Nadeln. Das Kalisalz bildet weisse, in Alkohol schwer, in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Die Sulfosäuren des Diphenylamins erleiden durch Oxydationsmittel charakteristische Färbungen. Kaliumchlorat erzeugt auch in starker Verdünnung eine intensiv violette Färbung. Wird eine schwach salzsaure Lösung mit Kaliumpermanganat versetzt, so entsteht eine lebhaft grüne Flüssigkeit, die allmählich grüne Flocken ausscheidet und schliesslich eine gelbe Farbe annimmt.

m-Phenylendiamindisulfosäure:

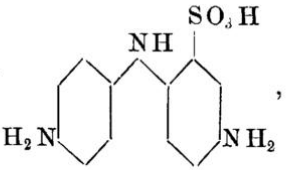


wird nach dem D. R.-P. Nr. 78834 der Badischen Anilin- und Sodafabrik durch Sulfuration von *m*-Phenylendiamin mit rauchender Schwefelsäure dargestellt, wobei die Temperatur der Sulfurirung sich nach der Stärke der Schwefelsäure richtet. Sie dient zur Darstellung von Azofarbstoffen (Pyraminorange).

Darstellung. 1 Thl. salzsaures Metaphenylendiamin wird in 5 Thle. rauchende Schwefelsäure, 40 Proc. freies Anhydrid enthaltend, unter Kühlung eingetragen; man erhitzt hierauf die Lösung zunachst einige Stunden auf 100° C., steigert dann die Temperatur auf 120° C. und erhält hierbei sechs bis zehn Stunden bezw. so lange, bis eine Probe, in der oben angegebenen Weise geprüft, die Beendigung der Sulfurirung anzeigt. Die Masse wird nun in Eiswasser eingetragen und die Schwefelsäure auf bekannte Weise mittelst Kalkmilch entfernt. Die aus der Lösung des Kalksalzes durch Umsetzen mit kohlensaurem Natron hergestellte Natronsalzlosung kann direct zur Farbstoffdarstellung verwendet werden. Die freie Disulfosäure lasst sich aus der durch Eindampfen stark concentrirten Losung ihres Alkali- oder Kalksalzes durch Zusatz überschussiger Salzsaure, Filtriren und Trocknen des gebildeten Niederschlages gewinnen.

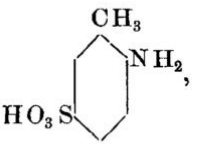
Die neue Säure ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und stellt, aus Wasser krystallisirt, ein fast farbloses, fein krystallinisches, krystallfreies Pulver dar. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden lassen sich leicht in krystallisirter Form gewinnen; das in grossen Krystallaggregaten krystallisirende Calciumsalz verwittert an der Luft, und es hinterbleibt ein luftbeständiges Salz von der Zusammensetzung $C_6H_2(NH_2)_2(SO_3)_2Ca + H_2O$.

p-Diamidodiphenylaminsulfosäure:



wird nach dem D. R.-P. Nr. 86250 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. erhalten, wenn man die aus *o*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure und *p*-Phenylendiamin dargestellte Nitroamidodiphenylaminsulfosäure mit Zinn und Salzsäure reducirt. Die aus der mit Zink von Zinn befreiten Lösung mit essigsaurem Natron abgeschiedene Säure bildet weisse Flocken, welche bald krystallinisch werden. Zur Reinigung kann sie aus Wasser umkrystallisirt werden.

o-Toluidinsulfosäure:



entsteht analog der Sulfanilsäure durch Erhitzen von 1 Thl. *o*-Toluidin mit 1 Thl. gewöhnlicher Schwefelsäure auf 180° oder durch Erhitzen von schwefelsaurem Toluidin auf ca. 200°.

Sie bildet feine, farblose Nadeln, die in Alkohol unlöslich, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser weit leichter löslich sind. Ihre Salze krystallisiren meistens gut.

Das Natriumsalz krystallisirt mit 4 Mol. H_2O in glänzenden Tafeln.

p-Toluidinsulfosäuren.

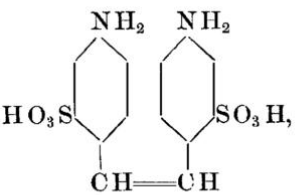
Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf *p*-Toluidin entsteht ein Gemenge von *p*-Toluidin-*o*-sulfosäure und *p*-Toluidin-*m*-sulfosäure. Letztere entsteht besonders beim Erhitzen von 1 Mol. *p*-Toluidin mit 1 Mol. gewöhnlicher Schwefelsäure, resp. von saurem schwefelsaurem *p*-Toluidin auf ca. 230°.

Xylidinsulfosäuren[1]).

Von den zahlreichen der Theorie nach möglichen Sulfosäuren der Xylidine ist bisher nur die aus dem α-Amido-*m*-xylol näher bekannt geworden. Dieselbe wurde durch Sulfuration des reinen α-Amido-*m*-xylols und des rohen Xylidins und durch Reduction der Nitro-*m*-xylolsulfosäure mit Schwefelwasserstoff dargestellt.

Darstellung. a) Käufliches Xylidin wird allmählich in das $1^1/_2$fache Volumen schwach rauchender Schwefelsäure eingegossen, die heiss gewordene Flussigkeit noch zwei Stunden auf 140 bis 150° erhalten und nach dem Abkuhlen mit so viel Eiswasser und Schnee versetzt, dass ein dünner Brei entsteht. Die ausgepresste Amidoxylolsulfosäure wird mit der nöthigen Menge kohlensauren Baryts zusammengeknetet, durch heisses Wasser in Losung gebracht und das erhaltene Barytsalz durch schwefelsaures Kalium zersetzt. Das ausgezeichnet schon krystallisirende Kaliumsalz kann durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden.

b) 121 kg käufliches Xylidin werden durch 400 kg rauchende Schwefelsaure von 20 Proc. Anhydridgehalt bei 80 bis 100° in Monosulfosäuren ubergefuhrt. Sobald dieses geschehen ist, giesst man die Masse in Wasser. Dabei scheidet sich die Sulfosäure des Metaxylidins ab, wird filtrirt und ausgewaschen. Die Waschwässer werden mit Kalk behandelt, das erhaltene Kalksalz mit Soda umgesetzt und das Natronsalz eingedampft. Beim Erkalten krystallisirt das Natronsalz der Sulfosäure des *p*-Xylidins aus [Witt[2])].

Diamidostilbendisulfosäure: 

wurde zuerst von F. Bender dargestellt.

Darstellung. 36 g *p*-nitrotoluolsulfosaures Natron werden in 100 g kochendem Wasser aufgelöst und 70 ccm Natronlauge von 33 Proc. nach und nach zugesetzt. Ehe alle Natronlauge zugegeben ist, tritt auf einmal eine heftige Reaction ein, welche aber gemildert wird, sobald man den Rest der Natronlauge zugiebt. Man erwärmt dann noch ca. eine halbe Stunde, setzt 360 g Wasser zu und trägt allmählich 50 g Zinkstaub ein. Die Flussigkeit entfärbt sich beim Kochen, wird aber an der Luft schnell wieder roth. Es muss dann so lange gekocht werden, bis die entfarbte Flüssigkeit sich nicht mehr rothet. Dieses dauert mehrere Stunden, wobei das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit erneuert wird. Man filtrirt hierauf in Salzsäure, filtrirt den Niederschlag ab und wascht ihn aus. Ausbeute 13 g Amidosaure.

Die Säure bildet in rohem Zustande ein in Wasser fast unlösliches, schwach gelbliches Pulver. Sie dient zur Herstellung von Azofarbstoffen.

---

[1]) Ber. (1883) **16**, 193; (1885) **18**, 2188, 2664; (1886) **19**, 137. — [2]) D. R.-P. Nr. 34854.

Benzidinsulfondisulfosäure[1]): $C_{12}H_4\begin{cases}(NH_2)_2\\(SO_3H)_2.\\=SO_2\end{cases}$

Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Benzidin entstehen je nach den Mengenverhältnissen, Zeitdauer und Temperatur Benzidinmono- und -polysulfosäuren. Rauchende Schwefelsäure liefert unter 100° Benzidinsulfon: $C_{12}H_6\begin{cases}(NH_2)_2\\=SO_2\end{cases}$, über 100° Mono- und Polysulfosäuren des Benzidinsulfons. Von diesen besitzt nur die Benzidinsulfondisulfosäure technische Wichtigkeit.

Darstellung. Das durch Sulfurirung von Benzidinsulfat mit rauchender Schwefelsaure uber 100° erhaltene Reactionsproduct wird auf Eis gegossen. Nach einigem Stehen wird vom Benzidinsulfon und dessen Mono- und Disulfosaure abfiltrirt, während Tri- und Tetrasulfosauren in die wasserige Lösung gehen. Man löst den auf dem Filter bleibenden Ruckstand in Natronlauge, um das Benzidinsulfon zu entfernen und versetzt das Filtrat mit Essigsäure, wobei die Monosulfosäure des Benzidinsulfons sich abscheidet. Aus dem Filtrat von derselben wird die Benzidinsulfondisulfosäure durch Ansäuern mit Salzsaure oder Schwefelsaure abgeschieden.

Die Säure ist ziemlich leicht in heissem, säurefreiem Wasser löslich, woraus sie beim Erkalten als gelbe Gallerte sich abscheidet. Beim Eindampfen ihrer Lösungen krystallisirt sie mit $1^1/_2H_2O$ in kleinen, hellgelben Nadeln. In Alkohol ist sie schwer löslich, und nahezu unlöslich in kalter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure.

Das Natronsalz ist sehr leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich und krystallisirt in gelben Nadeln — das Kalksalz ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser loslich und krystallisirt mit $7H_2O$ in gelben Nadeln. — Das mit $4^1/_2H_2O$ in Nadeln krystallisirende Barytsalz ist auch in kochendem Wasser nur sehr schwer loslich.

Sulfosäuren des Naphtalins[2]).

Vorbemerkung: Der Uebersichtlichkeit wegen ist die Sulfogruppe: SO_3H einfach durch S ausgedruckt.

Naphtalinmonosulfosäuren.

Werden gleiche Mengen Naphtalin und concentrirte Schwefelsäure von 66° B. erhitzt, so entsteht ein Gemisch der beiden Mono-

---

[1]) Griess, Ber. (1881) **14**, 300; Griess u. Duisberg, Ber. (1889) **22**, 2459; Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., D. R.-P. Nr. 27954, 33088, 38664, 44779; vergl. D. R.-P. Nr. 44784 (Tolidinsulfon und dessen Sulfosäuren). — [2]) Vergl. F. Reverdin u. H. Fulda, Tabellarische Uebersicht der Naphtalinderivate; Basel, Genf, Lyon 1894; E. Täuber u. R. Normann, Derivate des Naphtalins, Berlin 1896; K. Heumann, Die Anilinfarben II (bearb. von P. Friedländer), Braunschweig 1898.

sulfosäuren [1]) des Naphtalins. Es hängt von der angewendeten Temperatur ab, ob mehr von der einen oder der anderen Modification gebildet wird. Bei 100° entstehen 80 Proc. α-Naphtalinsulfosäure und 20 Proc. β-Naphtalinsulfosäure, bei 160 bis 170° werden 75 Proc. β-Naphtalinsulfosäure und 25 Proc. α-Naphtalinsulfosäure hervorgebracht. Letztere geht, wie erwiesen, durch Erhitzen mit Schwefelsäure bei höherer Temperatur in die β-Modification über. Dieser Vorgang ist so zu denken, dass die α-Naphtalinsulfosäure unter Wasseraufnahme in Naphtalin und Schwefelsäure zerfällt, und dass dann beim Zusammentritt der beiden Componenten unter dem Einflusse der höheren Temperatur β-Säure entsteht; bei Temperaturen unter 80° entsteht, wenn man circa 2 Thle. gewöhnlicher Schwefelsäure, event. etwas rauchende Säure, auf 1 Thl. Naphtalin anwendet, fast nur α-Naphtalinsulfosäure. Erhitzt man jedoch Naphtalin mit der gleichen Menge Schwefelsäure genügend lange (ca. acht bis zehn Stunden) auf 180°, so bildet sich fast nur β-Säure. In beiden Fällen bleibt etwas Naphtalin unverändert. Im Gemisch können die beiden isomeren Naphtalinmonosulfosäuren leicht von einander getrennt werden, indem man sie in die Kalk-, Baryt- oder Bleisalze verwandelt und diese, welche sich durch ihre Löslichkeit in Wasser unterscheiden, von einander trennt. Die Salze der β-Säure sind schwerer in Wasser und Alkohol löslich, als die entsprechenden α-Verbindungen.

Es löst sich bei 10 bis 11° 1 Thl.	der α-Naphtalinsulfosaure		der β-Naphtalinsulfosaure	
	in Theilen Wasser	in Theilen Alkohol (85 Proc.)	in Theilen Wasser	in Theilen Alkohol (85 Proc.)
Kaliumsalz	13	108	15	115
Calciumsalz	16,5	19,5	76	437
Baryumsalz [2])	87	350	290	1950
Bleisalz	27	11	115	305

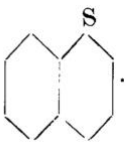
Zur Trennung bedient man sich in der Technik der Kalksalze; im Laboratorium arbeitet man besser mit den Bleisalzen und mit Alkohol.

Beim Schmelzen der Natronsalze der beiden Sulfosäuren mit Aetznatron entstehen die entsprechenden Naphtole: $C_{10}H_7 . OH$.

[1]) Faraday, Philos. Transact. (1826) **2**, 140; Pogg. Ann. **7**, 104; Berzelius, Ann. (1838) **28**, 9; Merz, Zeitschr. f. Chem. (1868), N. F., **4**, 393; Merz u. Weith, Ber. (1870) **3**, 195; Merz u. Mühlhäuser, Ber. (1870) **3**, 710. — [2]) Eignet sich zur Analyse des Sauregemisches.

Von diesen wird β-Naphtol in grösserer Menge als das α-Naphtol benutzt und daher auch vorzugsweise die β-Naphtalinmonosulfosäure dargestellt.

Bei der Sulfurirung der beiden Naphtalinmonosulfosäuren entstehen je nach der Concentration der Schwefelsäure und Temperatur verschiedene Naphtalindi-, tri- und tetrasulfosäuren (s. u.); Salpetersäure wandelt sie in Nitronaphtalinmonosulfosäuren um.

α-Naphtalinsulfosäure: 

.

Darstellung[1]). In einem eisernen Kessel mit Rührwerk, Wassermantel und unterem Ablasshahn werden 150 bis 200 kg 66gradiger Schwefelsäure auf ca. 40° C. erwärmt, darauf 100 kg fein gemahlenes, durch ein Sieb von 0,5 mm Maschenweite geworfenes Naphtalin zugesetzt und beides so lange durchgerührt, bis sich alles an der Oberfläche schwimmende Naphtalin gelöst hat, was meist nach Verlauf mehrerer Stunden der Fall sein wird. Der untere Ablasshahn dient zum zeitweisen oder schliesslichen Ablassen der sich abscheidenden Schwefelsäure, eventuell auch der noch flüssigen Rohsulfosäure. Eine Beruhrung der flussigen Reactionsmasse mit erstarrter, etwa noch am Apparate von vorhergehenden Operationen haftender Sulfosäure ist sorgfaltig zu vermeiden, da sonst das Ganze leicht erstarrt und die weitere Einwirkung verhindert wird. Findet aus irgend welcher Ursache trotzdem einmal ein vorzeitiges Erstarren statt, so trennt man durch Auflösen in kaltem Wasser die bereits entstandene Sulfosäure von dem noch unangegriffenen Naphtalin, welches man nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft in dem ursprünglichen, direct wieder verwendbaren Zustande zurück erhalt.

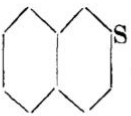
Man kann auch den Process dadurch abkurzen und zu einem continuirlichen machen, dass man das Naphtalin z. B. mit 2 Thln. Schwefelsäure von 66° B. in den Kessel bringt, eine bestimmte Stundenzahl ruhrt, dann absetzen lasst, erst die abgeschiedene Schwefelsäure, dann die gebildete Rohsulfosaure unten abzieht und das in dunner Schicht obenauf schwimmende, noch unzersetzte Naphtalin fur die folgende Operation im Kessel lasst. Man kann in dem Verfahren schwächere Schwefelsäure oder 100procentige anwenden, oder mit 66gradiger beginnen und diese während der Operation durch rauchende verstarken. Bei Anwendung von rauchender Saure allein bringt man zuerst das Naphtalin in den Kessel und setzt die Säure allmählich unter Abkühlung hinzu. Ein Ueberschuss von Schwefelsäuremonohydrat beeintrachtigt das Resultat nicht. Alle diese Modificationen haben nur Einfluss auf die mehr oder weniger schnelle Einwirkung, bezw. auf die Ausbeute bei gleicher Einwirkungsdauer.

Die freie Säure bildet eine krystallinische, bei 85 bis 90° schmelzende Masse, welche leicht löslich in Wasser oder Alkohol,

[1]) Chemische Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer, D. R.-P. Nr. 50411.

schwer löslich in Aether und verdünnter Mineralsäure ist. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 180° oder beim Behandeln der wässerigen Lösung mit Natriumamalgam geht sie in Naphtalin und Schwefelsäure über. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht bei höherer Temperatur β-Naphtalinsulfosäure. Rauchende Schwefelsäure führt sie bei niedriger Temperatur in 1,5-Naphtalindisulfosäure, gewöhnliche Schwefelsäure bei ca. 110° in 1,6-Naphtalindisulfosäure über. Schmelzendes Kali oder Natron erzeugt α-Naphtol.

Die Salze der α-Naphtalinsulfosäure krystallisiren in Blättern. Die Löslichkeitsverhältnisse der bekannteren Verbindungen sind oben angegeben. Das Kalisalz enthält im krystallisirten Zustande $^1/_2$ Mol. H_2O, das Kalksalz 2 Mol. H_2O, das Barytsalz 1 Mol. H_2O und das Bleisalz 3 Mol. H_2O.

β-Naphtalinsulfosäure: 

.

Darstellung. 100 kg Naphtalin werden in 100 kg kalte oder etwas vorgewärmte Schwefelsäure von 66° B. eingetragen und allmählich während drei Stunden bis auf 160° erhitzt, bei welcher Temperatur man die „Schmelze" weitere drei Stunden hält. Man erhitzt dann während einer Stunde auf 170°, hält dabei eine Stunde und geht dann während einer Stunde auf 180°, wobei Wasser und einige Kilo (3 bis 4) Naphtalin abdestilliren. Das so erhaltene Product enthalt ca. 75 Proc. β-Naphtalinsulfosäure, 1 Proc. Naphtalin, 1 Proc. Naphtalinsulfon, 8 Proc. Schwefelsäure und 15 Proc. Wasser. Es kann direct durch Eintragen in Kochsalzlosung in β-naphtalinsulfosaures Natron ubergeführt werden, welches sich von den Salzen der α-Saure und der Disulfosäure abfiltriren lasst. Oder man trägt das Reactionsproduct in Wasser ein, filtrirt event. von unverandertem Naphtalin und Sulfonen ab und versetzt die kochende Losung so lange mit Kalkmilch, als noch Gyps niedergeschlagen wird. Man filtrirt von letzterem ab, kocht den Ruckstand nochmals mit Wasser gut aus, setzt mit Soda in das Natriumsalz um und dampft die Lösung ein. Beim Erkalten krystallisirt das Natriumsalz der β-Säure aus und kann direct zum Verschmelzen auf β-Naphtol dienen.

Um ein reineres Product zu erhalten, kann man auch das Kalksalz der β-Naphtalinsulfosaure auskrystallisiren lassen und letzteres sodann in das Natriumsalz umwandeln.

Die Säure bildet blätterige, nicht zerfliessliche Krystalle, welche beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° unverändert bleiben. Durch Kaliumpermanganat wird sie in alkalischer Lösung zu Phtalsäure oxydirt. Schwefelsäure führt sie je nach Concentration, Zeit und Temperatur in 1,6-, 2,6- und 2,7-Disulfosäure über.

Durch Schmelzen mit Aetznatron wird β-Naphtol gebildet.

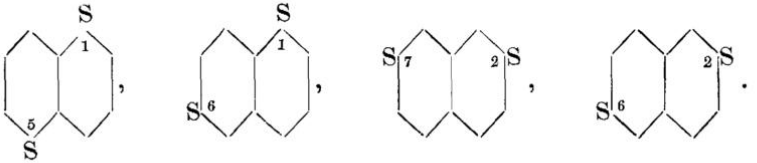
Die Salze[1]), deren Löslichkeitsverhältnisse schon oben an-

[1]) Merz, Zeitschr. f. Chem. (1868), N. F., 4, 393.

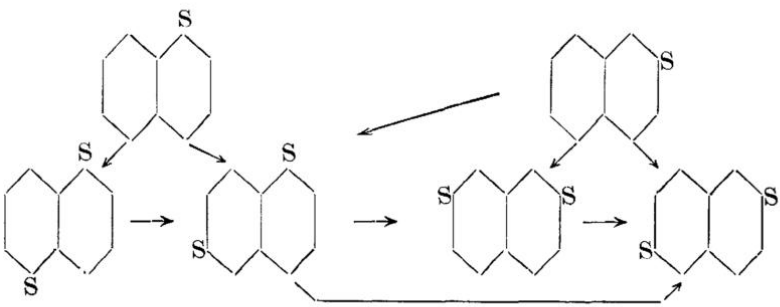
gegeben wurden, bilden Blättchen. Das Kaliumsalz krystallisirt mit $^1/_2 H_2O$, das Kalksalz ist wasserfrei.

Naphtalindisulfosäuren: $C_{10}H_6(SO_3H)_2$.

Technisch kommen besonders die folgenden vier Säuren in Betracht:

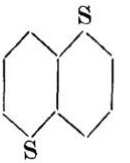


Dieselben entstehen durch Sulfuration der beiden Naphtalinmonosulfosäuren und zwar in der Weise, dass aus der α-Naphtalinsulfosäure bei niedrigerer Temperatur (mit starker Schwefelsäure resp. Schwefelsäuremonochlorhydrin) die 1,5-Naphtalindisulfosäure, bei höherer 1,6-Naphtalinsulfosäure entsteht; letztere entsteht auch durch Sulfuration von β-Naphtalinsulfosäure bei mässiger Temperatur (ca. 110°). 2,7- und 2,6-Naphtalindisulfosäuren werden durch Sulfuration bei höherer Temperatur (160 bis 180°) dargestellt. Es finden daher analoge Verhältnisse wie bei der Bildung der Naphtalinmonosulfosäuren statt. Auch gehen die beiden Derivate der α-Säure (1,5- und 1,6-Säure) bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure und höherer Temperatur in die β-Säure über (Wasseraufnahme und neue Sulfurirung). Da sich auch die 1,5-Säure unter diesen Umständen in 1,6-Säure und die 2,7-Säure schliesslich in 2,6-Säure umwandelt, so ergeben sich zwischen den Monosulfosäuren und den vier Disulfosäuren unter einander folgende Beziehungen:



Die Wichtigkeit der obigen Naphtalinsulfosäuren beruht auf Ueberführbarkeit einiger derselben durch Schmelzen mit Aetznatron in die entsprechenden Naphtolsulfosäuren, resp. Dioxynaphtaline, Herstellung von Nitronaphtalindisulfosäuren und Naphtalintrisulfosäuren

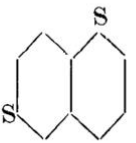
und daraus erhaltenen Naphtoldisulfosäuren, Amidonaphtolmono- und -disulfosäuren.

1,5-Naphtalindisulfosäure: 

[Säure von Armstrong[1])], entsteht neben der 1,6-Naphtalindisulfosäure bei der Sulfurirung von Naphtalin oder α-naphtalinsulfosaurem Natron in der Kälte mit rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäuremonochlorhydrin.

Darstellung. a) Aus Naphtalin[2]). 20 kg Naphtalin werden allmählich mit 100 kg rauchender Schwefelsaure von 23 Proc. Anhydridgehalt versetzt, wobei das Naphtalin sich nach und nach auflöst. Zur Ueberfuhrung der beiden Säuren 1,5 und 1,6 in die entsprechenden Nitronaphtalindisulfosäuren ist dieses Gemenge sofort geeignet.

b) Aus α-Naphtalinmonosulfosäure. Man tragt 1 Thl. α-naphtalinmonosulfosaures Natron in 2 Thle. rauchende Schwefelsäure bei 20° ein und erhitzt eine Stunde auf 60 bis 70°. Hierauf trägt man das Gemenge in 10 Thle. Wasser ein und versetzt mit dem gleichen Volumen heisser Kochsalzlosung. Beim Erkalten scheidet sich das rohe Natronsalz der 1,5-Naphtalindisulfosaure ab. Dasselbe wird abfiltrirt und aus 4 Thln. Wasser umkrystallisirt.

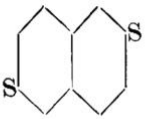
1,6-Naphtalindisulfosäure: 

[Säure von Ewer und Pick[3])], entsteht nach D. R.-P. Nr. 45776 neben der 1,5-Säure bei der Sulfuration von Naphtalin oder α-naphtalinsulfosaurem Natron mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte. Sie wird nach D. R.-P. Nr. 45229 auch bei der Sulfuration von β-Naphtalinsulfosäure mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhalten und entsteht auch, wenn man Naphtalin mit dem fünffachen Gewichte Schwefelsäuremonohydrat auf 90 bis 110°[4]) oder Naphtalin-β-monosulfosäure mit gewöhnlicher Schwefelsäure längere Zeit bei einer 120° nicht übersteigenden Temperatur erhitzt.

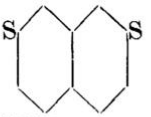
Darstellung. Man sulfurirt β-naphtalinmonosulfosaures Natron mit 2 Thln. rauchender Saure zuerst bei mässiger, dann bei Wasserbadtemperatur, oder erhitzt es mit 5 Thln. gewohnlicher Schwefelsäure einige Stunden auf ca. 110°. Man kann auch von der aus Naphtalin und Schwefelsaure

[1]) Chem.-Ztg. (1886), S. 786, 1431; (1887), S. 380; Bernthsen u. Semper, Ber. 20, 938. — [2]) D. R.-P. Nr. 45776. — [3]) D. R.-P. Nr. 45229. — [4]) Vergl. Bernthsen, Ber. (1889) 22, 3328.

direct erhaltenen rohen β-Naphtalinsulfosäure ausgehen und dieselbe mit der doppelten Menge Schwefelsäure von 66° B. 24 Stunden auf ca. 98° erhitzen.

2,6-Naphtalindisulfosäure:  (β-Naphtalindisulfosäure),

und

2,7-Naphtalindisulfosäure:  (α-Naphtalindisulfosäure).

Erhitzt man 1 Thl. Naphtalin mit 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 160° während vier Stunden, so entsteht nach R. Ebert und V. Merz [1]) ein Gemenge von zwei isomeren Naphtalindisulfosäuren (α- und β-Disulfosäure). Eine Monosulfosäure findet sich nicht mehr in dem Reactionsproducte. Wird die Temperatur gesteigert und länger erhitzt — etwa 24 Stunden auf 180° —, so enthält das Product neben Schwefelsäure nur β-Säure, wobei unter jenen Bedingungen die α-Säure — indem wahrscheinlich zuerst Naphtalin-β-monosulfosäure entsteht — in die β-Säure übergeht.

Baum [2]) zog es vor, statt von Naphtalin von der β-Naphtalinmonosulfosäure oder deren Natronsalz auszugehen.

Die Trennung der Säuren geschieht nach Ebert und Merz durch Ueberführung in die Kalksalze. Die α-Säure liefert ein leichter lösliches Salz wie die β-Säure. Das Salz der letzteren wird, einmal durch Abdampfen abgeschieden, kaum von Wasser wieder aufgenommen. Die Chemische Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer [3]) fand, dass β-naphtalindisulfosaurer Kalk in einer gesättigten Kochsalzlösung — namentlich, wenn einmal abgeschieden — in der Kälte und Wärme nahezu unlöslich ist; α-naphtalindisulfosaurer Kalk ist in Kochsalzlösung in der Kälte sehr wenig, in der Wärme ziemlich bedeutend löslich. Hierauf gründen sie eine Methode der Trennung der Säuren von einander und von anderen leichter löslichen Nebenproducten.

Darstellung und Trennung. a) Aus β-naphtalinsulfosauren Salzen (Baum). 230 kg β-naphtalinsulfosaures Natron werden in 500 kg Schwefelsäuremonohydrat oder auch in 600 kg engl. Schwefelsaure (von 66° B.), welche in einem Ruhrkessel auf 160 bis 170° erhitzt ist, so eingetragen, dass die Temperatur nicht fallt und alsdann die Schmelze sechs bis acht Stunden auf 180° gehalten. Die Schmelze wird nun gekalkt und soweit eingedampft, dass die Lösung ca. 30 Proc. Salz enthalt, und erkalten gelassen. Hierbei krystallisirt der allergrösste Theil der $\beta_1\beta_3$-Disulfo-

[1]) Ber. (1876) **9**, 592; vergl. Berzelius, Ann. (1838) **28**, 9; Dusart, Zeitschr. f. Chem. (1867), N. F., **3**, 301. — [2]) D. R.-P. Nr. 61 730. — [3]) D. R.-P. Nr. 48 053.

saure als schwer lösliches Kalksalz aus, und kann man die filtrirte Lösung mit der entsprechenden Menge von Soda oder Sulfat in das Natriumsalz umsetzen und nach Filtration zur Trockne verdampfen. Man erhält so 280 kg Natriumsalz, das wie folgt noch einer Reinigung unterworfen wird. Man digerirt das Salz mit 2 Thln. warmen Wassers und filtrirt nach dem Erkalten auf 20° C. die Losung ab. In dieser ist nur das reine $\beta_1\beta_4$-Salz enthalten und werden davon 200 kg erhalten, während 80 kg einer Mischung von $\beta_1\beta_3$- und $\beta_1\beta_4$-Salz zurückbleiben, welche man einer nachfolgenden Operation nach dem Kalken zusetzt. An $\beta_1\beta_3$-Kalksalz werden 52 kg erhalten.

b) Aus β-Naphtalinsulfosäure. 250 kg wasserfreie β-Naphtalinsulfosäure werden in einem Ruhrgefasse bei 160 bis 165° C. geschmolzen und dann 310 kg Kaliumpyrosulfat oder die entsprechende Menge eines anderen Pyrosulfates eingetragen und, sobald das Pyrosulfat gelöst, 120 kg Schwefelsauremonohydrat oder event. 150 kg engl. Schwefelsaure (66° B.) von 160 bis 170° C. zulaufen gelassen. Hierbei bildet sich fast ausschliesslich die $\beta_1\beta_4$-Disulfosaure und ist daher diese Methode der ersteren noch vorzuziehen. Die Anwendung von Kaliumpyrosulfat gestattet eine scharfere Trennung von der in kleiner Menge entstehenden $\beta_1\beta_3$-Disulfosäure. Die Schmelze wird nun gekalkt und direct das Kaliumsalz der Disulfosauren erhalten. Diese Losung scheidet nun nach dem Eindampfen auf das dreifache Gewicht des Salzes alles $\beta_1\beta_3$-Salz vollstandig ab (1 Thl. $\beta_1\beta_3$ löst sich in 19 Thln. Wasser, während 1 Thl. $\beta_1\beta_4$ sich in 1,4 lost). Nach dieser Methode werden 386 bis 390 kg $\beta_1\beta_4$- und nur 54 bis 60 kg $\beta_1\beta_3$-Salz erhalten.

c) Trennung mit Kochsalz nach D. R.-P. Nr. 48053. Die nach Ebert und Merz aus 200 kg Naphtalin und 1000 kg englischer Schwefelsaure dargestellte Sulfosaure wird in ublicher Weise in das Kalksalz verwandelt und die vom Gyps getrennte Lösung, wenn nothig, durch Eindampfen auf ca. 3 cbm gebracht, unter gutem Umrühren mit 900 kg Kochsalz versetzt, zum Kochen gebracht und von dem umgelost bleibenden β-Salz heiss filtrirt. Das aus dem Filtrat beim Erkalten auf ca. 15° als ein dicker Brei feiner Krystallnadeln sich abscheidende α-Salz wird filtrirt und durch scharfes Abpressen moglichst von der Mutterlauge befreit. Das auf diese Weise erhaltene α-Kalksalz liefert, nach bekannter Methode in das Natronsalz übergefuhrt, ein sehr reines Product, das aus Wasser in schonen, seidenglanzenden Nadeln krystallisirt.

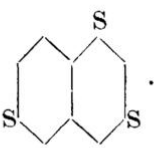
Das Filtrat kann eingedampft werden und liefert nach dem Einengen das sich in der Warme ausscheidende Kochsalz, welches zu weiteren Operationen verwendet wird.

Man kann auch das obige rohe Kalksalz bis auf etwa 1 cbm eindampfen, dann filtrirt man erst heiss von dem nachträglich abgeschiedenen Gyps und β-Kalksalz, ruhrt noch warm 200 kg Kochsalz ein und lasst auf gewohnliche Temperatur erkalten, filtrirt, presst gut ab und lost die erhaltenen weissen Presskuchen aus dem sieben- bis zehnfachen Gewichte gesattigter Kochsalzlosung um, indem man ebenfalls heiss von dem ungelost bleibenden β-Salz filtrirt. Die als Filtrat des α-Salzes resultirende Kochsalzlosung kann mehrmals zu dem gleichen Zwecke Verwendung finden und schliesslich wie oben zur Wiedergewinnung des Kochsalzes und auf diese Weise zum Aussalzen neuer Mengen der rohen Kalksalze dienen.

Die Eigenschaften der Salze der oben beschriebenen Naphtalindisulfosäuren, sowie der daraus erhaltenen Dioxynaphtaline und Dichlornaphtaline ergeben sich aus der folgenden Tabelle:

Naphtalindisulfosäuren.

	1,5	1,6	2,6	2,7
Natriumsalz . . .	+ $2H_2O$; in 9 Thln. H_2O bei 16,5° löslich	+ $7H_2O$; in 3,34 Thln. H_2O bei 16,5° löslich	+ H_2O; löslich in 8,4 Thln. H_2O bei 19°	+ $6H_2O$; in 2,2 Thln. H_2O bei 18° loslich
Kalksalz	+ $3H_2O$	+ $4H_2O$	in 16,2 Thln. H_2O von 18° loslich; getrocknet sehr schwer loslich	+ $6H_2O$; in 6,2 Thln. H_2O loslich bei 18°
Barytsalz	+ $4H_2O$	+ $4H_2O$	+ H_2O; Krusten	+ $2H_2O$; in 82,2 Thln. H_2O bei 19° loslich
Dioxynaphtalin, Schmelzpunkt .	258 bis 260°	135,5°	215 bis 216°	186°
Dichlornaphtalin, Schmelzpunkt .	107°	49°	135°	114°

1.3.6-Naphtalintrisulfosäure: 

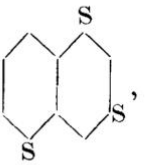
.

Diese von Gürke und Rudolph[1]) entdeckte Verbindung entsteht als Hauptproduct bei stärkerer Sulfuration von Naphtalin, resp. der anfänglich daraus gebildeten Sulfosäuren mit rauchender Schwefelsäure bei höherer Temperatur.

Darstellung. Nach dem D. R.-P. Nr. 38281 verfahrt man z. B. in folgender Weise. a) Man tragt 1 Thl. Naphtalin nach und nach in 8 Thle. rauchende Schwefelsaure, 24 Proc. SO_3 enthaltend, ein und erhitzt diese Mischung noch einige Stunden auf 180°. b) In 6 Thle. rauchende Schwefelsäure von 40 Proc. SO_3 tragt man 1 Thl. Naphtalin mit der Vorsicht ein, dass die Temperatur des Gemisches nicht uber 80° steigt und erhitzt dann so lange auf dem Wasserbade, bis das Anhydrid verschwunden ist. Die weitere Verarbeitung geschieht in gewohnter Weise durch das Kalksalz und Ueberfuhrung in das Natronsalz.

Das mit $4H_2O$ krystallisirende Natronsalz der Naphtalintrisulfosäure ist in Wasser leicht löslich. Beim Schmelzen mit Aetznatron liefert es zunächst α-Naphtol-3.6-disulfosäure, dann Dioxynaphtalinsulfosäure und endlich *m*-Kresol. Salpetersäure giebt 1-Nitro-3.6.8-naphtalintrisulfosäure, welche durch Reduction etc. in die sog. Chromotropsäure (Dioxynaphtalindisulfosäure) übergeht. Das Chlorid schmilzt bei 191°.

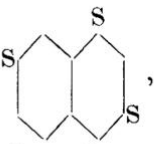
[1]) D. R.-P. Nr. 38281.

1.3.5-Naphtalintrisulfosäure:  ,

wird durch vorsichtiges Sulfuriren der 1,5-Naphtalindisulfosäure dargestellt. Vergl. P.-A. K. 11104 (versagt) von Kalle u. Co.

Darstellung. Man ruhrt 2 Thle. naphtalindisulfosaures Natron in 3 Thle. Schwefelsauremonohydrat ein, setzt bei 40° 2,5 Thle. Schwefelsäureanhydrid von 70 Proc. SO_3 hinzu und erhitzt auf 80 bis 90° bis zur Dünnflüssigkeit, resp. bis eine mit etwas Wasser versetzte Probe durch Kochsalz nicht mehr gefallt wird.

Das in Wasser sehr leicht lösliche Natronsalz wird bei vorsichtigem Zusatz von absolutem Alkohol zu einer Lösung in verdünntem Alkohol mit $4\,H_2O$ in glänzenden Nadeln abgeschieden, welche beim Kochen mit Alkohol unter Verlust von $2\,H_2O$ in ein sandiges Krystallpulver übergehen. Das Chlorid schmilzt bei 149°. Beim Nitriren entsteht 1-Nitro-4.6.8-naphtalintrisulfosäure.

1.3.7-Naphtalintrisulfosäure:  ,

wird nach D. R.-P. Nr. 75432 (Leopold Cassella u. Co.) durch Sulfuriren von 3.7-Naphtalindisulfosäure mit rauchender Schwefelsäure dargestellt. /2

Darstellung. 33 kg naphtalin-$\beta_1\beta_3$-disulfosaures Natron werden in 100 kg Schwefelsauremonohydrat gelost und nach Zusatz von 30 kg 60-proc. rauchender Schwefelsaure so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis aus einer verdünnten Probe auf Zusatz von Kochsalz kein Disulfosauresalz mehr abgeschieden wird.

Durch Nitriren entsteht 1-Nitro-3.5.7-naphtalintrisulfosäure.

Chlornaphtalinsulfosäuren.

Die sieben der Theorie nach möglichen Monosulfosäuren des α-Chlornaphtalins sind bekannt (vergl. Beilstein, 3. Auflage, III, 204).

Die 1,6-($\alpha_1\beta_3$-) und die 1,7-($\alpha_1\beta_4$-)Chlornaphtalinsulfosäure werden nach dem D. R.-P. Nr. 76396 von K. Oehler auch erhalten, wenn man α-Chlornaphtalin mit 1 bis $1^1/_2$ Thln. Schwefelsäure von 66° B. mehrere Stunden auf 160 bis 170° erhitzt. Dieselben Säuren entstehen nach dem D. R.-P. Nr. 101349 von Rudolph auch durch

Chloriren von β-Naphtalinsulfosäure. Die Natriumsalze dieser beiden Säuren lassen sich durch Krystallisation aus Wasser trennen, wobei sich das Natriumsalz der $\alpha_1\beta_3$-Chlornaphtalinsulfosäure zuerst abscheidet.

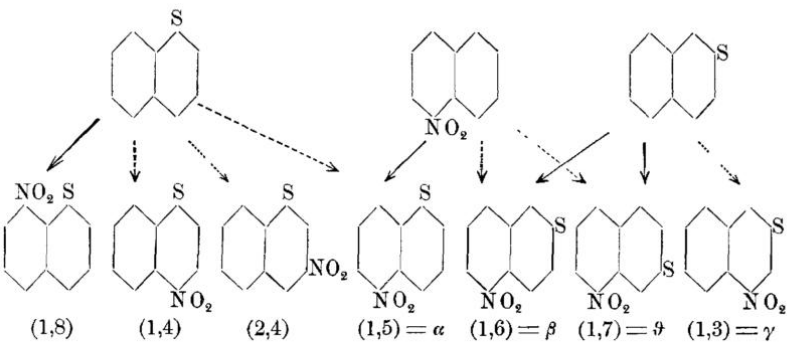
Durch Sulfuriren mit rauchender Schwefelsäure gehen nach D. R.-P. Nr. 76230 von K. Oehler das α-Chlornaphtalin und die 1,4-Chlornaphtalinsulfosäure in α_1-Chlornaphtalin-$\alpha_2\beta_1\beta_4$-(1,2,4,7-)trisulfosäure über.

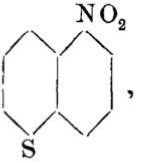
Nitronaphtalinsulfosäuren.

Diese Verbindungen bilden wichtige Ausgangsmaterialien für Amidonaphtalinsulfosäuren und Amidonaphtolsulfosäuren.

Mononitronaphtalinmonosulfosäuren. α-Nitronaphtalinmonosulfosäuren entstehen durch Behandeln von α-Nitronaphtalin mit rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäuremonochlorhydrin; im Wesentlichen tritt dabei die Sulfogruppe in die α-Stellung, da dabei die *1,5*-Nitronaphtalinsulfosäure (α) in einer Ausbeute von ca. 80 Proc. vom Nitronaphtalin entsteht; daneben bilden sich geringe Mengen von 1,6-(β-) und 1,7-(ϑ-)Nitronaphtalinsulfosäuren. Dieselben Säuren werden neben Isomeren bei der Nitrirung von α-Naphtalinmonosulfosäure resp. β-Naphtalinmonosulfosäure erhalten. Dabei giebt die α-Naphtalinmonosulfosäure als Hauptproduct (60 bis 70 Proc.) die *1,8*-Nitronaphtalinsulfosäure neben *1,5* (20 Proc.) 1,4- und 2,4-Nitronaphtalinsulfosäure. β-Naphtalinsulfosäure liefert mit Salpetersäure als Hauptproduct zu fast gleichen Theilen *1,6*-(β-) und *1,7*-(ϑ-), in geringer Menge 1,3-(γ-)Nitrosulfosäure.

P. Friedländer giebt in Heumann's Anilinfarben und ihre Fabrikation über die Beziehungen der aus dem Nitronaphtalin und den Naphtalinsulfosäuren herstellbaren isomeren Nitronaphtalinsulfosäuren folgende Uebersicht:



1,5-Nitronaphtalinsulfosäure[1]): 

wurde zuerst von Laurent durch Sulfuriren von Nitronaphtalin dargestellt. Sie bildet bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure oder besser von mit Schwefelsäure verdünntem Schwefelsäuremonochlorhydrin (aus Kochsalz oder Salzsäuregas und rauchender Schwefelsäure erhalten) auf Nitronaphtalin das Hauptproduct. Mit Monochlorhydrin verläuft die Sulfurirung bei ca. 90° glatt ohne Harzbildung.

Durch Zusatz von einem gleichen Volumen Wasser zu dem Sulfurirungsgemische scheidet sich ein grosser Theil der Säure beim Erkalten aus. Kochsalz fällt aus der verdünnten sauren Lösung die Säure als Natronsalz. Die Säure kann auch aus dem Sulfurirungsgemisch als gut krystallisirendes Kalksalz isolirt werden. In den Mutterlaugen bleiben die kleinen Mengen der gleichzeitig gebildeten 1,6- und 1,7-Säure. Sie können daraus mit Hülfe der Chloride isolirt werden.

Die freie Säure krystallisirt aus Wasser mit $4H_2O$ in hellgelben, flachen, bitter schmeckenden Nadeln, welche sehr leicht in Wasser und Alkohol, wenig in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure löslich sind. Ueber Schwefelsäure verliert sie $2H_2O$. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht Schwefelsäure und α-Naphtylamin. Schwefelammonium führt sie in 1,5-Naphtylaminsulfosäure über. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht nach Alén glatt azoxynaphtalindisulfosaures Kali:

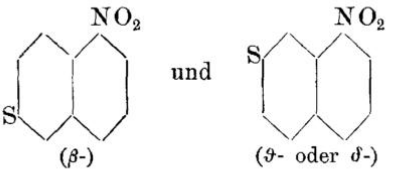
Durch Nitriren wird 1,8-Dinitronaphtalin-5-sulfosäure erhalten (L. Cassella u. Co.). Rauchende Schwefelsäure sulfurirt die Säure nicht weiter; auch Monochlorhydrin liefert nur das bei 113° schmelzende Chlorid: $C_{10}H_6(NO_2)SO_2Cl$.

Das Kaliumsalz: $C_{10}H_6(NO_2)(SO_3K) + H_2O$, bildet hexagonale Tafeln, welche bei 15° in 47 Thln. Wasser loslich sind. Das mit 2 Mol. H_2O krystalli-

[1]) Laurent, Ann. chim. (1849) **72**, 298; Compt. rend. **31**, 537; Schmidt u. Schaal, Ber. (1874) **7**, 1369; Cleve, Bull. soc. chim. (1875) **24**, 507; Claus, Ber. (1877) **10**, 1304, 1722; Palmar, Ber. (1888) **21**, 3260; Erdmann, Ann. (1888) **247**, 311.

sirende Calciumsalz bildet flache Nadeln, welche wenig loslich in kaltem Wasser, leicht loslich in heissem Wasser sind.

1,6- und 1,7-Nitronaphtalinsulfosäure[1]):



(β-) (ϑ- oder δ-)

entstehen neben kleinen Mengen von 1,3-Säure fast zu gleichen Theilen bei der Nitrirung von β-Naphtalinsulfosäure oder β-Naphtalinsulfochlorid[2]) als Hauptproduct. Beide Säuren werden auch in kleinen Mengen als Nebenproducte neben der hauptsächlich gebildeten 1,5-Säure bei der Sulfurirung von α-Nitronaphtalin erhalten.

Darstellung. a) 230 kg naphtalin-β-sulfosaures Natron werden in 1150 kg Schwefelsaure von 66° B. eingetragen, wobei ein Steigen der Temperatur uber 30° zu vermeiden ist. Es wird auf 0° abgekühlt und Salpeterschwefelsaure, enthaltend 70 kg HNO_3, bei 0 bis 10° hinzugegeben. Nach einigen Stunden ist die Bildung der Mononitrosäure vor sich gegangen [L. Cassella u. Co.[3])].

b) β-naphtalinsulfosaures Natron wird in Salpetersaure vom spec. Gew. 1,3 kalt eingetragen und nachher gelinde bis zur Lösung erwarmt.

Zur Trennung der Sauren werden die Barytsalze dargestellt und dieselben mit Wasser ausgekocht. Das Barytsalz der 1,6-Saure ist in Wasser schwerer loslich als die Barytsalze der 1,7- und 1,3-Säure.

Zur annähernden Trennung der Sauren kann man auch deren verschiedene Löslichkeit in starken Mineralsäuren benutzen. 1,6-Säure ist in starker Salzsäure löslich, wahrend die 1,7-Säure darin fast unlöslich ist. Auch in massig verdunnter Schwefelsaure (1 : 2) ist die letztere Säure schwerer löslich als die erstere.

Im Kleinen kann man zur Trennung die Nitrosulfochloride verwenden, von welchen das 1,6-Chlorid (Schmelzp. 125,5°) sich in Schwefelkohlenstoff weit leichter löst als das 1,7-Chlorid (Schmelzp. 169°).

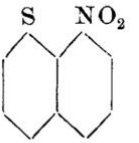
Salze der 1,6-Säure.

Ammoniaksalz, grosse, citronengelbe, rhombische Nadeln, in der Kälte in 13 Thln. Wasser löslich.

Barytsalz: $[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Ba + H_2O$, bildet gelbe, dünne, bei 22° in 782 Thln. Wasser lösliche Blättchen.

---

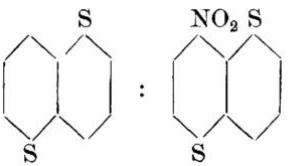
[1]) Cleve, Bull. (1876) **26**, 444; (1878) **29**, 414; Ber. (1886) **19**, 2179; Jahresber. (1876), S. 674; (1878), S. 856; Palmär, Ber. (1888) **21**, 3260; Armstrong und Wynne, Proc. chem. Soc. **62**, 17; Ber. (1891) **24**, Ref. 654. — [2]) Erdmann und Süvern, Ann. (1893) **275**, 230. — [3]) D. R.-P. Nr. 67 017.

1,8-Nitronaphtalinsulfosäure: 

entsteht als Hauptproduct (60 bis 70 Proc.) neben der isomeren 1,5-Säure (20 Proc.) und kleinen Menge 1,4- (Cleve) resp. 2,4-Säure (Erdmann und Süvern) bei dem Nitriren von α-Naphtalinsulfosäure. In analoger Weise werden durch Nitriren der α-Naphtalinsulfochloride die entsprechenden Nitronaphtalinsulfochloride erhalten. Die 1,8-Säure kann von der 1,5-Säure zwar vermittelst ihres leichter löslichen Kalksalzes getrennt werden, jedoch wird diese Trennung in der Technik nicht ausgeführt, weil die durch Reduction der Nitrosulfosäure erhaltenen entsprechenden Naphtylaminsulfosäuren 1,8 und 1,5 sich bequem trennen lassen.

Nitronaphtalindisulfosäuren.

Zur Darstellung dieser Verbindungen benutzt man die durch directe Sulfurirung von Naphtalin, resp. β-Naphtalinmonosulfosäure erhaltenen Naphtalindisulfosäuren und behandelt dieselben in der Sulfurirungsmasse mit Salpeterschwefelsäure. Dabei werden die in Betracht kommenden vier Naphtalindisulfosäuren, nämlich 1,5, 1,6, 2,6 und 2,7, in die folgenden Nitroverbindungen übergeführt. Es geben:

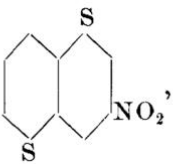


(1,5)

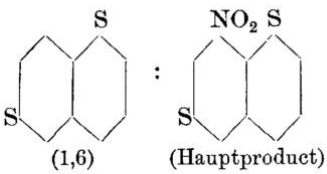
:

(Hauptproduct)

und



(Nebenproduct),

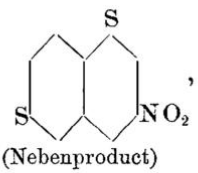


(1,6)

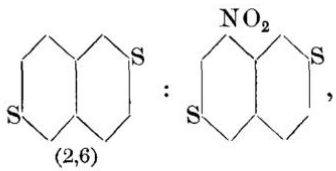
:

(Hauptproduct)

und



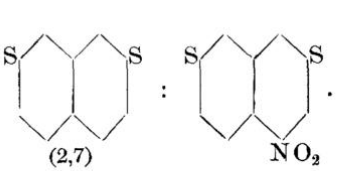
(Nebenproduct),



(2,6)

:

,

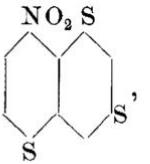


(2,7)

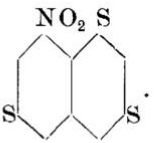
Nitronaphtalintrisulfosäuren.

In Betracht kommen die aus der 1,3,5- und aus der 1,3,6-Naphtalintrisulfosäure herstellbaren Nitronaphtalintrisulfosäuren, welche bisher nicht näher beschrieben sind.

Die Constitution derselben ist folgende. Es liefert die

1,3,5-Naphtalintrisulfosäure die Nitrosäure 

,

1,3,6- „ „ „ 

.

Amidonaphtalinsulfosäuren.

Von den beiden Amidonaphtalinen, α- und β-Naphtylamin, werden im Grossen zahlreiche Sulfosäuren dargestellt und zwar entweder durch Sulfurirung der Naphtylamine oder (β-Verbindungen) durch Erhitzen von Naphtolsulfosäuren mit Ammoniak. Sulfosäuren des α-Naphtylamins (insbesondere Disulfosäuren) werden auch durch Reduction der entsprechenden Sulfosäuren des α-Nitronaphtalins erhalten.

Auf eine eigenthümliche Weise, nämlich durch Kochen von α-Nitronaphtalin mit schwefligsaurem Ammoniak, erhielt Piria[1]) eine α-Naphtylaminsulfosäure, die Naphthionsäure, neben einer isomeren Thionaphtamsäure genannten Säure, welcher ihrer leichten Zersetzlichkeit wegen die Constitution $C_{10}H_7.NH.SO_3H$ zuzukommen scheint.

---

[1]) Ann. (1851) 78, 31; die Vorschrift von Piria lautet: Man kocht eine Lösung von 1 Thl. α-Nitronaphtalin in 5 Thln. Alkohol mit 5 Thln. einer Lösung von schwefligsaurem Ammoniak (1,24 spec. Gew.) während acht Stunden, bis eine Probe sich in Wasser klar löst und sich kein Nitronaphtalin mehr abscheidet. Es ist dabei nöthig, von Zeit zu Zeit etwas kohlensaures Ammoniak zuzusetzen, damit die Flüssigkeit nicht sauer reagire und eine Zersetzung der Thionaphtamsäure bewirke. Beim Erkalten trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten. Man hebt die obere, eine alkoholische Lösung der Ammoniumsalze der entstandenen Sauren, ab, verdunstet dieselbe zur Syrupsconsistenz und lässt krystallisiren. Nach einiger Zeit hat sich das thionaphtamsaure Ammonium in gelben Krystallen ausgeschieden. Auf Zusatz von Salzsäure zu der Mutterlauge fällt die Naphthionsaure aus.

Naphtylaminmonosulfosäuren.

α-Naphtylaminmonosulfosäuren: $C_{10}H_6\begin{cases}[\alpha]NH_2\\SO_3H\end{cases}$.

Die sieben der Theorie nach möglichen Säuren sind bekannt. Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf α-Naphtylamin entstehen je nach den Mengenverhältnissen, Stärke der Schwefelsäure, Temperatur und Zeitdauer verschiedene Producte und diese in verschiedenen Verhältnissen. Während bei dem Erhitzen von saurem schwefelsaurem α-Naphtylamin auf etwa 180 bis 200° im Wesentlichen die 1,4-α-Naphtylaminsulfosäure (Naphthionsäure) auftritt und letztere nach Hugo Erdmann[1]) auch beim schnellen Sulfuriren von α-Naphtylamin mit 5 Thln. gewöhnlicher Schwefelsaure bei 130° im Wesentlichen zuerst entsteht, bildet sich bei längerer Sulfurirungsdauer unter der letzten Reactionsbedingung, während die Naphthionsäure mehr und mehr verschwindet, 1,5-α-Naphtylaminsulfosäure (Naphtalidinsulfosäure) und bei noch längerem Sulfuriren, während auch die 1,5-Säure mehr und mehr abnimmt, die 1,6-α-Naphtylaminsulfosäure (μ-Säure, Säure von Hirsch). Daneben treten kleine Mengen der α-Naphtylamindisulfosäure III (Dahl) auf. Den Reactionsverlauf muss man sich derartig vorstellen, dass schon im Anfange der Sulfurirung die drei Säuren 1,4, 1,5 und 1,6 neben einander entstehen. Bei der längeren Einwirkung der Schwefelsäure wird aber zunächst das anfängliche Hauptproduct, die 1,4-Säure, und nach ihr die 1,5-Säure in Schwefelsäure und α-Naphtylamin zerlegt, welches letztere dann wieder von Neuem sulfurirt wird. Die 1,6-Säure ist gegen die hydrolytische Spaltung am beständigsten und bleibt daher zuletzt übrig (H. Erdmann).

Offenbar spielen sich dieselben Vorgänge auch bei der Sulfurirung des α-Naphtylamins mit $3^1/_2$ bis $4^1/_2$ Thln. Schwefelsäure von 60° B., wie sie im Grossen vorgenommen wird, ab. Man erhitzt gewöhnlich nicht so hoch, wie Erdmann angiebt, sondern nur auf ca. 105°, und auch nur so lange (ca. drei bis vier Stunden), bis eine Probe sich in verdünntem Alkali auflöst. Das dabei erhaltene Sulfurirungsproduct ist im Wesentlichen ein Gemenge von Naphthionsäure mit Naphtalidinsulfosäure.

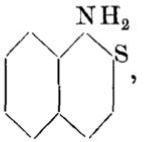
Letztere tritt — neben Naphthionsäure — als Hauptproduct auf, wenn man salzsaures oder schwefelsaures α-Naphtylamin in der Kälte mit rauchender Schwefelsäure behandelt, oder Acetyl-α-naphtylamin

[1]) Ann. 275, 193.

mit rauchender Schwefelsäure sulfurirt und die anfänglich entstandene Acetyl-α-naphtylaminsulfosäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verseift. Die Naphtalidinsulfosäure entsteht auch — neben der 1,8-α-Naphtylaminsulfosäure (Perinaphtylaminsulfosäure) und wenig Naphthionsäure —, wenn man das durch Nitriren von α-Naphtalinsulfosäure erhaltene Gemenge von 1,5- und 1,8-Nitronaphtalinsulfosäure (mit wenig 1,4-Nitronaphtalinsulfosäure) reducirt.

In eigenthümlicher Weise bildet sich das 1,2-α-naphtylaminsulfosaure Natron durch Erhitzen des isomeren naphthionsauren Natrons und zwar am besten in einer Auflösung von Naphtalin. 1,3- und 1,7-α-Naphtylaminsulfosäuren werden durch Reduction der entsprechenden Nitronaphtalinsulfosäuren (siehe diese) gebildet.

Die Eigenschaften der sieben α-Naphtylaminsulfosäuren ergeben sich aus folgender Zusammenstellung (Tabelle nebenstehend).

1,2-α-Naphtylaminsulfosäure: 

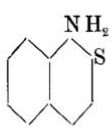
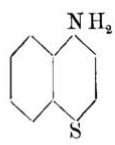
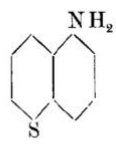
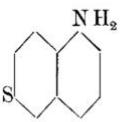
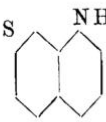
,

wurde zuerst von der Chemischen Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer[1]) durch Erhitzen von naphthionsauren Salzen — am besten Kali- oder Natronsalzen — auf 200 bis 250° erhalten und in dem D. R.-P. Nr. 56563 beschrieben. Nach dieser Beschreibung erhält man jedoch keine gute Ausbeute. Dagegen verläuft die Umwandlung des Naphthionats in das Salz der isomeren Säure quantitativ nach dem D. R.-P. Nr. 72833 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., wenn man naphthionsaures Natrium in einem geeigneten hochsiedenden Verdünnungsmittel, am besten Naphtalin, erhitzt. Dieselbe Säure entsteht nach dem D. R.-P. Nr. 75319 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. auch durch Erhitzen von Sulfanilsäure, *o*-Toluidin-*m*-sulfosäure und ähnlichen Verbindungen mit überschüssigem α-Naphtylamin auf 180 bis 190°.

Darstellung. Nach der Vorschrift im D. R.-P. Nr. 72833 verfahrt man wie folgt. 20 kg scharf getrocknetes und gesiebtes naphthionsaures Natrium werden in 40 bis 60 kg geschmolzenes Naphtalin in einen Rührwerkskessel mit Rückflussrohr eingetragen und dann bis zum Sieden des Naphtalins erhitzt. Bei dieser Temperatur erhalt man unter gutem Rühren die Reactionsmasse so lange, bis die Umbildung vollendet ist, was etwa zwei bis drei Stunden in Anspruch nimmt. Dann wird die Masse nach einigem Abkühlen mit Wasser versetzt und das Naphtalin durch Destillation im Dampfstrome wieder gewonnen. Der Rückstand wird mit Wasser auf

[1]) Vergl. Cleve, Ber. (1891), S. 3472; H. Erdmann, Ann. 275, 225.

α-Naphtylaminmonosulfosäuren.

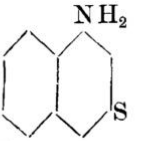
	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8
Constitution							
Wassergehalt	wasserfrei	wasserfrei	wasserfrei	$1\,H_2O$	$2\,H_2O$ oder wasserfrei	$1\,H_2O$	$1\,H_2O$
Löslichkeit in kaltem Wasser	1 : 225	—	1 : 4000	1 : 940	1 : 1000	1 : 220	1 : 4800
Natriumsalz	ziemlich schwer löslich	wasserfrei, leicht löslich	$+\,4\,H_2O$	$+\,1\,H_2O$; Nadeln leicht löslich	$+\,4\,H_2O$	$+\,\frac{1}{2}\,H_2O$	wasserfrei
Calciumsalz	schwer löslich	Nadeln leicht löslich	leicht löslich	$+\,9\,H_2O$; Tafeln	$+\,2\,H_2O$ oder $7\,H_2O$	$+\,2\,H_2O$	—
Diazoverbindung	—	—	gelb	hellgrau	—	—	gelbe Prismen
Schmelzpunkt des Dichlornaphtalins	35°	61°	67 bis 68°	107°	48°	62°	84°

150 bis 200° L. gebracht, die entstandene saure Reaction durch Zusatz von etwas Natronlauge oder Soda weggenommen, aufgekocht, von ganz geringen Mengen pulverförmigen Schmutzes abfiltrirt und das naphtylaminsulfosaure Natrium durch Zusatz von Kochsalz zur Abscheidung gebracht. Die Ausbeute ist vorzüglich, das Product sofort rein. Die Säure bildet glänzende, wasserfreie Nadeln. Sie ist in Wasser leichter loslich als ihre Isomeren, indem sie zur Lösung 34 Thle. kochendes und 225 Thle. kaltes Wasser erfordert.

Durch Condensation mit Formaldehyd geht sie nach D. R.-P. Nr. 84379 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Diamidodinaphtylmethandisulfosäure über.

Das Natriumsalz ist in Wasser ziemlich schwer loslich, nämlich in etwa 10 Thln. kochendem und 60 Thln. kaltem Wasser.

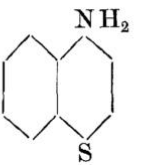
Das Kalksalz und das mit $1\,H_2O$ krystallisirende Barytsalz bilden schwer lösliche, dünne Schuppen.

1-Naphtylamin-3-sulfosäure: 

[γ-Naphtylaminsulfosäure von Cleve[1])], entsteht durch Reduction von γ-Nitronaphtalinsulfosäure mit Eisenvitriol oder besser nach D. R.-P. Nr. 64979 durch Kochen von 1-Naphtylamin-3.8-disulfosäure mit Schwefelsäure von 75 Proc.

Die freie Säure ist schwer in Wasser löslich.

Das Natriumsalz bildet leicht lösliche, wasserfreie Schuppen. Das Kalksalz ist sehr leicht löslich und krystallisirt in Nadeln. Das Barytsalz bildet dünne, leicht losliche Blättchen.

1,4-α-Naphtylaminsulfosäure: 

(Naphthionsäure), wurde zuerst von Piria durch Erhitzen (s. oben) von α-Nitronaphtalin mit Ammoniumsulfit in alkoholischer Lösung erhalten; entsteht am besten durch Erhitzen von saurem schwefelsaurem α-Naphtylamin nach Nevile u. Winther[2]) (Backverfahren), bildet sich auch neben 1,5-Naphtylaminsulfosäure und anderen Säuren durch Sulfuriren von α-Naphtylamin mit einem Ueberschuss von gewöhnlicher oder mit rauchender Schwefelsäure[3]).

Darstellung. 50 kg α-Naphtylamin (ca. 98 Proc.) werden bei ca. 60° geschmolzen, in 36,5 kg Schwefelsäure von 66° B. in dunnem Strahl unter

[1]) Ber. (1886) **19**, 2181; (1888) **21**, 3271. — [2]) Ber. (1880) **13**, 1948. — [3]) Vergl. Witt, Ber. (1886) **19**, 55; Schmidt u. Schaal, Ber. (1874) **7**, 1367; Cleve, Öfversigt (1876) **7**, 39; G. Schultz, Ber. (1887) **20**, 3161.

starkem Umruhren eingegossen und auf 170 bis 180° erhitzt, bis eine vollkommen homogene Masse entstanden ist. In dieselbe werden sodann $2^1/_2$ kg gewöhnliche Oxalsaure unter lebhaftem Umrühren eingetragen, wobei die Masse aufschaumt. Die noch flussige Masse wird auf Bleibleche gegossen und acht Stunden in einem Backofen auf 170 bis 180° erhitzt, wobei sie allmählich fest und sprode wird. Nach dem Erkalten wird die graue, porose Masse zerkleinert, mit Kalkmilch kochend neutralisirt, filtrirt und der Ruckstand so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, als im Filtrat auf Zusatz von Salzsaure noch ein Niederschlag entsteht.

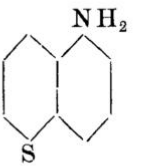
Im Filtrat wird die Saure mit Salzsäure ausgefällt, nach dem Erkalten filtrirt und zur Entfernung von Verunreinigungen mehrmals in Alkali gelöst und mit Säuren ausgefallt oder in das gut krystallisirende Natronsalz ubergefuhrt. Ausbeute: 64 kg. Ohne Oxalsäure oder bei Anwendung entwässerter Oxalsäure ist die Ausbeute geringer.

Die Naphthionsäure ist schwer in kaltem (in ca. 4000 Thln.), leichter in heissem Wasser, kaum in Alkohol löslich. Aus Wasser krystallisirt sie mit $^1/_2$ Mol. H_2O in kleinen, glänzenden Nadeln.

Natriumsalz: $C_{10}H_6(NH_2)SO_3Na + 4H_2O$, Naphthionsalz genannt (Mol.-Gew. 317; wasserfrei 245), krystallisirt in grossen, monoklinen Tafeln[1]), welche bei 80° $3^1/_2$ Mol. H_2O verlieren. Beim Erhitzen mit 4 Thln. Naphtalin geht das wasserfreie Salz in das isomere Natronsalz der 1,2-α-Naphtylaminsulfosaure über. Technisches Naphthionsalz enthält gewöhnlich etwas α-Naphtylamin, welches mit Alkohol entzogen werden kann. Das reine Naphthionsalz bildet fast farblose Krystalle; grössere Stücke sind schwach roth gefarbt und fluoresciren blaulich. Die Lösung des Salzes ist farblos; verdunnte Losungen fluoresciren veilchenblau. Die Fluorescenz verschwindet auf Zusatz von Benzaldehyd, Nitrobenzol, Anilin, Natronlauge etc. Benzaldehyd liefert mit einer concentrirten Lösung von Naphthionsalz das in strohgelben Blattchen krystallisirende, mit viel Wasser in Benzaldehyd und Naphthionsalz spaltbare 1,4-benzalnaphtylaminsulfosaure Natrium[2]).

Das Calciumsalz (monokline, in Wasser leicht lösliche Krystalle), das Magnesiumsalz (Prismen) und das Baryumsalz (Blatter) krystallisiren mit $8H_2O$. Die Losungen der Salze fluoresciren intensiv blau.

1,5-α-Naphtylaminmonosulfosäure:



(Laurent's Säure, Naphtalidinsulfosäure), älteste Naphtylaminsulfosäure, zuerst 1849 von Laurent[3]) durch Reduction von 1,5-Nitronaphtalinsulfosäure (s. diese), später von Schmidt und Schaal[4]), Cleve[5]), Witt[6]) und Mauzelius[7]) aus α-Naphtylamin resp. dessen

[1]) Messung von Grünling u. Vollhard, Ber. (1886) **19**, 58. — [2]) Cahn u. M. Lange, Ber. (1887) **20**, 2002. — [3]) Compt. rend. (1849), p. 390. — [4]) Ber. (1874) **7**, 1367. — [5]) Öfversigt (1876) **7**, 39. — [6]) Ber. (1886) **19**, 578. — [7]) Ber. (1887) **20**, 3401.

Chlorhydrat und rauchender Schwefelsäure erhalten und näher untersucht. Sie entsteht auch neben Naphthionsäure, resp. 1,6-α-Naphtylaminsulfosäure bei mehrstündiger Sulfurirung von α-Naphtylamin mit 3 bis 5 Thln. Schwefelsäure von 66° B. bei 100 bis 130°[1]). Lange[2]) stellte sie aus Acet-α-naphtalid dar, indem er dasselbe mit 3 bis 4 Thln. rauchender Schwefelsäure in Acetnaphtalidsulfosäure überführte und letztere mit verdünnter Schwefelsäure kochte.

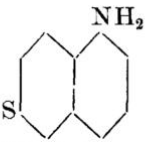
Darstellung. Fein gepulvertes, scharf getrocknetes, salzsaures α-Naphtylamin wird portionsweise in gut mit Eis oder Schnee gekuhlte rauchende Schwefelsäure von 20 bis 25 Proc. Anhydridgehalt eingetragen, wobei das Salz sich sofort unter Zischen und Entwickelung von Salzsaure auflöst. Ehe noch die ganze, auf den Anhydridgehalt der Saure berechnete Menge des Salzes eingetragen ist, wird die Operation unterbrochen und das Reactionsproduct auf gehacktes Eis gegossen, wobei die Saure sich als ein schleimiges Gerinnsel ausscheidet. Sie wird abfiltrirt, ausgewaschen und in das Kalksalz umgewandelt, welches event. in das Natronsalz oder die freie Saure übergefuhrt wird[3]).

Soll die Säure rein dargestellt werden, so wird das rohe Kalksalz in Wasser gelost und der Krystallisation überlassen. Dabei scheidet sich ein Theil des Salzes in grossen, dünnen, fast farblosen Blattern aus. Durch Einengen der Mutterlauge werden neue Mengen gewonnen. Sammtliche Krystallisationen werden aus 3 Thln. Alkohol umkrystallisirt[4]). Das abgesaugte Salz wird mit Alkohol ausgewaschen.

Die freie Säure wird, aus dem Kalksalze ausgefällt, in feinen Nädelchen (mit 1 Mol. H_2O) erhalten, welche am Lichte sich nur wenig färben. Bei 15° löst sie sich in ca. 1000 Thln. Wasser, in heissem Wasser ist sie erheblich leichter löslich.

Salze. Natriumsalz $+ H_2O$, plattgedrückte, zu kugeligen Aggregaten vereinigte, sehr losliche Nadeln. Verwittert nicht über Schwefelsäure, verliert bei 110° kein Wasser. — Barytsalz $+ 6H_2O$, kleine Blattchen, sehr leicht löslich, verwittert langsam über Schwefelsäure. — Kalksalz: $(C_{10}H_8NSO_3)_2Ca + 9H_2O$, grosse, perlmutterglanzende Tafeln, in heissem Wasser sehr loslich, verwittert über Schwefelsäure; liefert mit Benzaldehyd eine in weissen, sehr schwer loslichen Nadelbüscheln krystallisirende Verbindung.

1-Naphtylamin-6-sulfosäure:



(β-Säure von Cleve, μ-Säure von H. Erdmann, δ-Säure von Hirsch), entsteht durch Reduction der 1-Nitronaphtalin-6-sulfosäure

---

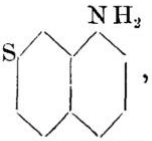
[1]) Vergl. H. Erdmann, Ann. **275**, 201. — [2]) Ber. (1887) **20**, 2940; Ewer u. Pick, D. R.-P. Nr. 42874; vergl. G. Schultz, Ber. (1887) **20**, 3161. — [3]) Witt, Ber. (1886) **19**, 578. — [4]) Mauzelius, Ber. (1887) **20**, 3401; H. Erdmann, Ann. **275**, 201.

mit Eisenvitriol [Cleve[1])] und durch längere Sulfuration von α-Naphtylamin [Hirsch[2])].

Darstellung[3]). 400 g α-Naphtylamin werden in 2 kg Schwefelsaure gelost und im Paraffinbade 22 Stunden auf 125 bis 130° erhitzt. Nach dem Erkalten giesst man die Losung in 16 Liter Wasser und neutralisirt mit Kalkmilch. Die Flussigkeit wird durch Colıren von dem ausgeschiedenen Gyps getrennt, welcher nach dem Abpressen noch mit 10 Liter Wasser auszukochen ist, und sammt allen Waschwässern auf $1^1/_2$ Liter eingedampft. Man lasst dann zwei Tage stehen, wobei das Kalksalz der 1,5-Saure (s. diese) sich abscheidet. Man filtrirt davon ab, dampft das Filtrat zur Trockne und digerirt den absolut trockenen und feingepulverten Rückstand (ca. 600 g) zur Entfernung des noch vorhandenen Kalksalzes der 1,5-Saure in einem verschlossenen Kolben mit so viel käuflichem absolutem Alkohol in der Kalte, dass ein dünnflussiger Brei entsteht. Nach einigen Stunden wird die dunkel gefarbte alkoholische Losung durch ein Faltenfilter abgegossen und der Ruckstand noch so oft am Ruckflusskuhler mit absolutem Alkohol ausgekocht, bis wenig mehr in Losung geht. Der Ruckstand (im Wesentlichen Kalksalz der 1,6-Saure) wird einige Male mit kaltem Methylalkohol extrahirt, wobei naphtylamindisulfosaurer Kalk in Losung geht. Den Ruckstand extrahirt man zur Entfernung von Gyps mit Wasser und versetzt das Filtrat mit Salzsaure, wobei die 1,6-Saure (55 g) sich abscheidet.

Die Säure krystallisirt wasserfrei oder mit 2 Mol. H_2O, welches leicht fortgeht. Ihre Loslichkeit betragt bei 16° 1 : 1000, bei 100° im Maximum 1 : 72, im Minimum 1 200.

Das Natriumsalz krystallisirt mit $4\,H_2O$ (Cleve); das Kalksalz krystallisirt beim Erkalten der heiss concentrirten, wasserigen Losung mit $2\,H_2O$ in kleinen, derben, sproden Krystallen, beim langsamen Verdunsten uber Schwefelsaure in der Kalte mit $7\,H_2O$ in glanzenden Tafeln von rhombischem Querschnitt (Erdmann, Cleve).

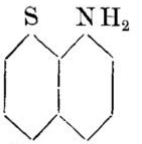
1-Naphtylamin-7-sulfosäure: 

,

wurde von Cleve[4]) durch Reduction von ϑ-Nitronaphtalinsulfosäure erhalten und ϑ-Naphtylaminsulfosäure genannt.

Die freie Säure krystallisirt mit 1 Mol. H_2O.

Natronsalz + $^1/_2H_2O$, Nadeln, und Kalksalz + $2\,H_2O$, sind leicht löslich in Wasser.

1,8-α-Naphtylaminsulfosäure: 

(Naphtylaminsulfosäure S von Schöllkopf), wurde von Mensching[5]) in dem Reductionsproducte der aus α-Naphtalinsulfo-

[1]) Ber. (1887) **20**, 74. — [2]) D. P. A. H. Nr. 7291 (versagt); Ber. (1888) **21**, 2370. — [3]) Ann. **275**, 200. — [4]) Ber. (1888) **21**, 3264. — [5]) Ber. (1887) **20**, 3162.

säure und Salpetersäure erhaltenen Nitronaphtalinsulfosäure neben 1,5-α-Naphtylaminsulfosäure aufgefunden und technisch verwerthet[1]. H. Erdmann[2]) untersuchte sie näher.

Darstellung. Die rohe, durch Nitriren von α-Naphtalinsulfosäure erhaltene Nitronaphtalinsulfosaure wird mit Eisen und Schwefelsaure reducirt, man entfernt sodann Eisen und Schwefelsäure durch Kalk, filtrirt, setzt die Kalksalze mit Soda um und dampft das Gemenge der Natriumsalze ein. Das in Wasser schwer lösliche Natronsalz der 1,8-Saure krystallisirt zuerst aus, wahrend das Natronsalz der 1,5-Saure in Losung bleibt.

Die aus Wasser krystallisirte Säure bildet weisse, gegen Licht und Luft beständige wasserfreie Nadeln, welche in 238 Thln. kochendem und 4800 Thln. Wasser von 21° löslich sind.

Natriumsalz, compacte Tafeln oder zarte Blatter, ist lufttrocken wasserfrei. In 1 Liter Wasser sind gelost bei 100°: 26,7 g, bei 24°: 11,3 g; Benzaldehydverbindung, gelbe, schwer losliche Blätter.

Kaliumsalz, grosse, glänzende Blatter, selten Tafeln, ist lufttrocken wasserfrei. In 1 Liter Wasser sind gelöst bei 100°: 149 g, bei 19°: 35,6 g.

β-Naphtylaminmonosulfosäuren.

Von den sieben der Theorie nach möglichen Isomeren sind sechs bekannt, aber näher nur diejenigen vier, bei welchen die Amidogruppe und Sulfogruppe sich an verschiedenen Naphtalinkernen befinden. Diese vier Isomeren entstehen gleichzeitig — aber je nach Concentration der Schwefelsäure, Temperatur und Zeitdauer — in verschiedenen Mengenverhältnissen, wenn man β-Naphtylamin sulfurirt.

Erhitzt man β-Naphtylamin mit 3 bis $3\frac{1}{2}$ Thln. Schwefelsäure von 66° B. auf 100 bis 105°, so erhält man ein Gemenge, welches aus etwa 50 Thln. 2,8-(α-)Säure, 40 Thln. 2,5-(γ-) und je 5 Thln. 2,6-(β-) und 2,7-(*F*-)Säure besteht. Wird derselbe Ansatz längere Zeit auf 120° erhitzt, so vermindert sich die Menge der α-Säure, während β-Säure und *F*-Säure zunehmen. Andererseits bilden sich durch kurzes Sulfuriren mit rauchender Säure (von 20 Proc. Anhydrid) auf 70 bis 80° etwa 40 Proc. γ- und 30 Proc. α-Säure neben Spuren von β- und *F*-Säure[3]). Ein ähnliches Gemisch entsteht auch durch zwei- bis dreitägiges Behandeln von β-Naphtylaminsulfat mit gewöhnlicher Schwefelsäure bei 15 bis 20°[4]). Nach dem Backverfahren entsteht bei 200 bis 210° wesentlich β-Säure[5]). Erhitzt man β-Naphtylaminsulfat mit 3 Thln. gewöhnlicher Schwefelsäure

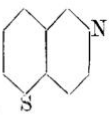
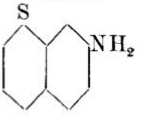
[1]) D. R.-P. Nr. 40571 der Schöllkopf Anilin and Chemical Company in Buffalo. — [2]) Ann. 247, 318. — [3]) Dahl u. Co., D. R.-P. Nr. 29084; Green, Ber. (1889) 22, 721. — [4]) Dahl u. Co., D. R.-P. Nr. 32276. — [5]) Limpricht, Privatmittheilung; Liebmann, Moniteur (1885), p. 1043.

eine Stunde auf 160 bis 170°, so bildet sich ein aus ungefähr gleichen Theilen β- und *F*-Säure bestehendes Gemenge [1]).

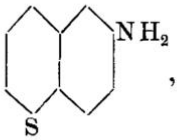
Einzeln werden die reine β- und die reine *F*-Säure durch Erhitzen der entsprechenden β-Naphtolmonosulfosäuren (Säure von Schäffer und β-Naphtolsulfosäure *F*) mit Ammoniak im Autoclaven fabricirt. Dieses ist die gewöhnliche technische Darstellungsmethode dieser beiden, in der Technik fast ausschliesslich benutzten β-Naphtylaminmonosulfosäuren.

Die Eigenschaften der vier aus β-Naphtylamin darstellbaren β-Naphtylaminmonosulfosäuren [2]) ergeben sich aus folgender Zusammenstellung:

β-Naphtylaminmonosulfosauren.

	2,5	2,6	2,7	2.8
Synonyma	γ-Saure, Dahl's Saure	β-Saure, Bronner's Saure	δ-Saure, *F*-Saure	α-Saure, Badische Säure
Constitution				
Loslichkeit in Wasser kalt	1 : 1000	1 : 2500	—	1 : 1700
Loslichkeit in Wasser heiss	1 : 250	1 : 630	1 : 350	1 : 200
Natronsalz H_2O	5	2 resp. 3	4	—
Natronsalz Loslichkeit in Spiritus (96 Proc.)	leicht, 1 : 10 (kochend)	leicht	leicht	schwer, 1 : 120 (kochend)
Barytsalz H_2O	$2^1/_2$	+ 6	5	4
Barytsalz Loslichkeit in H_2O	sehr leicht	1 : 450, kalt	1 : 500, kalt	1 : 23, kalt
Tetrazodiphenyl	gelbroth; in H_2O loslich	roth; in H_2O unloslich	roth; in H_2O loslich	grungelb; in H_2O loslich
Tetrazoditolyl	orange	roth; in H_2O loslich	roth; in H_2O loslich	grungelb; in H_2O löslich
Schmelzpunkt des Dichlornaphtalins	48°	136°	114°	63°
Diazoverbindung	schwer loslich, grüngelb	gelb	leicht loslich, gelblich	schwer loslich, grungelb

[1]) Bayer u. Duisberg, Ber. (1887) **20**, 1426; G. Schultz, Ber. (1887) **20**, 3158; Weinberg, Ber. (1887) **20**, 2906, 3353. — [2]) Die 2,1-β-Naphtylaminsulfosäure entsteht nach D. R.-P. Nr. 74688, die 2,4-Säure nach D. R.-P. Nr. 78603.

2-Naphtylamin-5-sulfosäure: 

,

auch γ-Säure, Dahl's β-Naphtylaminsulfosäure 3 genannt, entsteht am besten[1]) durch Sulfuriren von schwefelsaurem β-Naphtylamin[2]) mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure bei 15 bis 20° und Trennung von der gleichzeitig entstandenen α-Säure durch Extraction der Natronsalze mit Spiritus, wobei das Salz der γ-Säure in Lösung geht.

Darstellung. 85 kg schwefelsauren β-Naphtylamins werden allmählich in 270 kg 66gradige Schwefelsaure eingetragen und bei einer Temperatur von 15 bis 20° in einem wohlverschlossenen eisernen Rührkessel so lange geruhrt, bis eine herausgenommene Probe sich in ammoniakalischem Wasser klar lost. Die Masse verdickt sich nach einiger Zeit, wird aber bei fortschreitender Sulfurirung wieder dünner und bildet schliesslich einen asbestartig glänzenden, zähen Brei; es ist durchaus nothig, dass alle Theile durchgeruhrt werden, da sich anderenfalls Klumpen bilden, welche sich der Sulfurirung entziehen. Nach 48- bis 70stündigem Rühren ist der Process beendigt. Das erhaltene Sulfosäurengemenge enthalt ca. 55 Proc. der γ-Saure und nur Spuren Brönner'scher Säure. Zur Trennung von der α-Saure giesst man das Reactionsproduct zunachst in Wasser, filtrirt von der ausgefallenen Säure ab und führt dieselbe zunächst in die Natronsalze uber, welche man trocknet und dann mit der sechsfachen Menge Spiritus von 90 bis 95 Proc. auskocht. Dabei bleibt das Natronsalz der α-Saure (s. diese) zurück, wahrend ein Gemenge von Salzen der γ- und β-Saure, welches etwa die Halfte des ganzen Quantums betragt, in Lösung geht. Aus der alkoholischen Losung wird zunachst der Alkohol abdestillirt, sodann werden die Natronsalze in Wasser gelost und die Säuren mit Salzsäure abgeschieden. Man fuhrt sie durch Kochen mit kohlensaurem Baryt in die Barytsalze uber und lasst stehen, wobei das schwer losliche Barytsalz der β-Saure auskrystallisirt. Aus der Lösung scheidet man die γ-Säure aus, welche man event. durch Darstellung ihres sehr schon krystallisirenden Natriumsalzes weiter reinigen kann.

Die freie Säure[3]) löst sich in ca. 1300 Thln. kalten Wassers; in Spiritus ist sie auch beinahe unlöslich.

Natriumsalz krystallisirt aus concentrirter, wässeriger Lösung mit $5\,H_2O$ in grossen, dicken und breiten Tafeln; lost sich in weniger als dem gleichen Gewichte Wasser. Benzalverbindung $+ \frac{1}{2}H_2O$, fast weisse Nadeln.

Kalksalz $+ 11\,H_2O$, lange Nadeln.

Barytsalz $+ 2\frac{1}{2}H_2O$, in Wasser sehr leicht loslich.

---

[1]) Dahl u. Co., D. R.-P. Nr. 29084, 32271 und 32276. — [2]) Freies β-Naphtylamin sulfurirt sich nach D. R.-P. Nr. 32276, wenn es in Schwefelsäure bei 15 bis 20° eingetragen wird, selbst bei achttägigem Stehen nicht. — [3]) Forsling, Ber. (1887) **20**, 2103.

2-Naphtylamin-6-sulfosäure:

,

β-Säure, Brönner's Säure, wird durch ein- bis zweitägiges Erhitzen des Ammoniaksalzes der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure mit überschüssigem Ammoniak bei 180 bis 200° dargestellt[1]). Die Säure fällt beim Ansäuern der Lösung ihrer Salze in seideglänzenden Blättchen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, aus. Die wässerige Lösung fluorescirt blau.

Beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin geht sie nach D. R.-P. Nr. 38424 in Phenyl-β-naphtylaminmonosulfosäure über, bei fortdauerndem Erhitzen entsteht Phenyl-β-naphtylamin (vergl. auch D. R.-P. Nr. 45940 über Phenyl-β-naphtylaminsulfosäure aus Phenyl-β-naphtylamin).

Salze[2]). Die meisten krystallisiren in prachtvollen, seideglänzenden Nadeln oder Blättern; sie sind in Wasser schwer löslich. Mit Ausnahme des Ammoniaksalzes sind sie sehr beständig und können ohne Zersetzung auf 180° erhitzt werden. Bei starkem Erhitzen liefern sie β-Naphtylamin.

Ammoniaksalz $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3NH_4) + H_2O$, breite, weisse, seideglänzende Nadeln, in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich; verliert bei 180° das Ammoniak. Die freie Sulfosaure bleibt zuruck.

Das Natronsalz: $C_{10}H_6(NH_2)SO_3Na + 3H_2O$, (Limpricht), $+ 2H_2O$ (Forsling), krystallisirt in schonen, silberglanzenden, farblosen Blattchen, welche in trockenem Zustande unverändert bleiben, in feuchtem Zustande am Lichte sich leicht violettroth farben. 100 Thle. wasseriger Losung enthielten nach sieben Tagen bei 0° 1,579 Thle., 100 Thle. einer Losung in Alkohol von 90 Proc. nach sechs Tagen bei 0° 0,177 Thle. wasserfreies Salz.

Das Kaliumsalz: $C_{10}H_6(NH_2)SO_3K + H_2O$, krystallisirt in silberglanzenden, kleinen, spitzen Nadeln, welche leicht in heissem Wasser loslich sind. 100 Thle. wasseriger Lösung enthielten nach vier Tagen bei 5° 1,553 Thle. wasserfreies Salz. In 100 Thln. einer Losung in Alkohol von 90 Proc. waren bei 5° nach vier Tagen 0,129 Thle. des wasserfreien Salzes gelost.

Das in silberglanzenden Blattchen krystallisirende Kalksalz enthält $5H_2O$ (Limpricht), resp. $6H_2O$ (Forsling). 100 Thle. einer wasserigen Losung enthielten nach vier Tagen bei 5° 0,352 Thle. wasserfreies Salz.

Das Barytsalz krystallisirt mit 6 Mol. H_2O in silberglänzenden, spiessigen Nadeln. 100 Thle. einer wässerigen Lösung enthielten nach sechs Tagen bei 0° 0,155 Thle. wasserfreies Salz.

Das Bleisalz krystallisirt mit 4 Mol. H_2O (Limpricht), 2 Mol. H_2O (Forsling), in kleinen, silberglanzenden Blattchen. 100 Thle. einer wasserigen Losung enthielten nach vier Tagen bei 1° 0,139 Thle. wasserfreies Salz.

Das Kupfersalz: $(C_{10}H_6 . NH_2SO_3)_2Cu + 4H_2O$, fällt auf Zusatz von Kupfervitriol zu der Losung des Natriumsalzes in musivgoldglanzenden, in Wasser sehr schwer loslichen Nadeln aus.

---

[1]) Farbenfabrik vorm. Brönner, D. R.-P. Nr. 22547. — [2]) Forsling, Ber. (1887) **20**, 77; H Limpricht, Privatmittheilungen.

2-Naphtylamin-7-sulfosäure:

,

F-Säure, reine δ-Säure genannt, wird in rohem Zustande, d. h. mit β-Säure gemischt, dargestellt [1]) **und verwendet. Die reine, von β-Säure freie Säure (F-Säure) wird durch Erhitzen von β-Naphtolsulfosäure F mit Ammoniak dargestellt** [2]).

Darstellung. a) Aus β-Naphtylamin und Trennung der Isomeren.

Man geht entweder vom β-Naphtylamin aus und trägt 1 Thl. in 6 Thle. auf 160 bis 170° erhitzte Schwefelsäure von 66° ein oder man verwendet β-Naphtylaminsulfat und sulfurirt mit 3 bis 4 Thln. Schwefelsaure. Nach vollendeter Sulfurirung giesst man in Wasser und Eis und filtrirt die abgeschiedene Säure ab. Dieselbe kann direct fur Deltapurpurin 5 B verwendet werden.

Will man aus der rohen δ-Saure reine δ-Saure, d. h. *F*-Säure, darstellen, so bedient man sich am besten des im D. R.-P. Nr. 44248 beschriebenen Verfahrens. Dasselbe gründet sich auf die Thatsache, dass die Kupfersalze der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure und der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure eine sehr verschiedene Loslichkeit in Wasser besitzen. Während das β-naphtylamin-β-monosulfosaure Kupfer musivgoldglanzende Krystalle bildet, welche in kaltem Wasser kaum, in heissem wenig loslich sind, wird das Kupfersalz der β-Naphtylamin-δ-sulfosaure selbst von kaltem Wasser mit Leichtigkeit in Lösung gehalten. Hierdurch ergiebt sich die Trennung der beiden Sauren. Man kann z. B. in der Weise verfahren, dass man 20 kg des Natronsalzes eines Gemisches der beiden Säuren in 300 Liter kochendem Wasser auflost und diese Losung mit einer Auflosung von 10 kg Kupfervitriol in 30 Liter Wasser, welche vorher mit etwas Soda neutralisirt ist, versetzt. Man lasst hierauf das Gemisch etwas erkalten und filtrirt dann das ausgeschiedene Kupfersalz der β-Naphtylamin-β-monosulfosaure ab. Aus der Losung kann die β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure auf Zusatz von Salzsaure oder Schwefelsäure abgeschieden werden; oder man setzt das Kupfersalz der δ-Säure mit Soda in das Natronsalz um. Eine Vereinfachung des Verfahrens besteht darin, dass man nicht die ganze Menge der β-Naphtylaminmonosulfosäuren in die Kupfersalze überführt, sondern nur die β-Saure, und daher so lange Kupfervitriollösung zusetzt, als noch ein Niederschlag von β-naphtylamin-β-monosulfosaurem Kupfer erfolgt.

Man kann sich auch, wie D. R.-P. Nr. 44249 vorschreibt, zur Trennung der beiden Sauren der Bleisalze bedienen. Während das Bleisalz der β-Naphtylamin-β-monosulfosaure bei dem Zusatz von essigsaurem oder salpetersaurem Blei zu einer Losung des Natronsalzes der β-Naphtylamin-β-monosulfosaure sofort sich abscheidet, wird das Bleisalz der β-Naphtyl-

---

[1]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., D. R.-P. Nr. 39925, 41505, 42272, 42273; vergl. Fr. Bayer und C. Duisberg, Ber. (1887) **20**, 1426; A. Weinberg (1887) **20**, 2909, 3353; G. Schultz, Ber. (1887) **20**, 3159; H. Erdmann, Ber. (1888) **21**, 637; Ann. **275**, 280. — [2]) Cassella u. Co., D. R.-P. Nr. 43740; A. Weinberg, Ber. (1887) **20**, 2907.

amin-δ-monosulfosäure sogar von kaltem Wasser lange Zeit in Lösung gehalten. Bei der Trennung der beiden Säuren kann man demnach z. B. in der folgenden Weise verfahren, dass man 20 kg des Natronsalzes eines Gemisches der beiden Säuren in 300 Liter kochendem Wasser auflöst und diese Lösung mit einer Auflösung von 13 kg salpetersaurem oder essigsaurem Blei in 30 Liter Wasser versetzt. Man lasst hierauf erkalten und filtrirt dann das ausgeschiedene Bleisalz der β-Naphtylamin-β-monosulfosaure ab. Aus der Losung kann die β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure auf Zusatz von Salpetersaure abgeschieden werden, oder man setzt das Bleisalz der δ-Saure mit Soda in das Natronsalz um. Auch bei dieser Trennung kann man das Verfahren in der Weise vereinfachen, dass man nur so viel Bleinitrat oder Bleiacetat zusetzt, als noch sofort oder nach kurzer Zeit ein Niederschlag von β-naphtylamin-β-monosulfosaurem Blei entsteht. Die von dem letzteren abfiltrirte Lösung enthält sodann das Natronsalz der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Die auf die eine oder andere Weise von β-Saure befreite δ-Saure ist jedoch noch nicht chemisch rein, sondern enthält gewohnlich noch etwas γ-Saure. Man fuhrt sie daher in die Kalk- oder Barytsalze über und lässt dieselben auskrystallisiren. Durch Zerlegung der auskrystallisirten Salze mit Salzsaure lässt sich die δ-Saure rein abscheiden.

b) Aus Naphtolsulfosäure F. Das D. R.-P. Nr. 43740 enthalt folgende Vorschriften.

Man kann entweder z. B. 50 kg F-naphtolsulfosaures Natron und 100 kg Ammoniak (20 Proc.) sechs Stunden auf 250° im Autoclaven erhitzen oder unmittelbar von der α-Naphtalindisulfosaure ausgehend dieselbe mit NaOH und NH_3 erhitzen. Z. B. 33 kg α-naphtalindisulfosaures Natron werden in einem Autoclaven mit 25 kg Natronlauge von 40 Proc. zehn Stunden auf 200 bis 250° erhitzt und hierauf 7 kg Chlorammonium oder die äquivalente Menge eines anderen Ammoniaksalzes, in 20 Liter Wasser gelost, zugesetzt und die Temperatur weitere zehn Stunden lang auf 200 bis 250° gehalten. In beiden Fallen scheidet sich beim Ansauern der in kochendem Wasser gelösten Reactionsmasse die F-Naphtylaminsulfosaure als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, derselbe wird nach dem Erkalten abfiltrirt und durch Auswaschen mit Wasser völlig rein erhalten.

Nach A. Weinberg[1]) verfahrt man in der Weise, dass man zunächst 100 g α-naphtalindisulfosaures Natron mit 300 g Wasser und 30 g Natronhydrat etwa 12 Stunden auf 250° erhitzt. Dioxynaphtalin wird hierbei nicht gebildet. Wird der Autoclaveninhalt in Wasser gelost und angesauert, so krystallisirt nach kurzem Stehen das Natronsalz der Naphtolsulfosaure, welche nach Weinberg die Constitution $\beta_1\beta_4$ hat, heraus. Die Isolirung dieses Salzes ist jedoch zur Umwandlung in die Naphtylaminsulfosäure nicht nothwendig, sondern man versetzt nach vollendeter Ueberfuhrung der Naphtalindisulfosäure in die Naphtolsulfosäure den Inhalt des Autoclaven mit 25 g Salmiak und erhitzt das Gemenge noch acht Stunden auf 220°. Beim Ansauern des Reactionsproductes fällt die δ-Saure aus und wird durch Auswaschen mit heissem Wasser vollständig rein erhalten.

Die β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure ist schwer in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, leichter in kochendem Wasser (1 : 200)

[1]) Ber. (1887) **20**, 2907.

löslich und krystallisirt aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser in langen, glänzenden, sehr voluminösen, feinen Nadeln oder Prismen. Beim Trocknen auf 100° verliert sie das Krystallwasser unter beträchtlicher Volumenzunahme; die Krystalle zerfallen dabei in zahllose Bruchstücke. Dieselbe sehr charakteristische Erscheinung tritt ein, wenn man β-Naphtylamin-δ-sulfosäure mit einer zu ihrer Lösung unzureichenden Menge Wasser erhitzt. Die langen Nadeln der Säure gehen dabei in ein wasserfreies, schweres, sandiges, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver über.

Die Lösungen der Salze fluoresciren rothviolett.

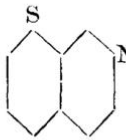
Das Natronsalz ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem jedoch ziemlich schwer (1 : 70) löslich und krystallisirt aus demselben in kleinen, weissen Nadelchen mit 4 Mol. Krystallwasser, welche beim Stehen über Schwefelsäure verwittern. Es löst sich in heissem, 90proc. Spiritus leicht auf und krystallisirt daraus in kleinen, glänzenden Blättchen mit rothlichblauer Fluorescenz.

Das Kalisalz ist im Gegensatz zum Baryt- oder Natronsalz in Wasser leicht löslich (1 : 40) und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in zarten, büschelförmig gruppirten Nadeln.

Das Barytsalz ist leicht in heissem, schwer (1 : 400) in kaltem Wasser löslich und krystallisirt mit 5 Mol. Krystallwasser.

Das Kalksalz bildet blau fluorescirende Blätter, welche 6 Mol. Krystallwasser enthalten. 1 Liter Wasser von gewöhnlicher Temperatur hält davon 3,75 g in Lösung.

Wird die β-Naphtylamin-δ-sulfosäure mit salpetriger Säure behandelt, so entsteht eine leicht lösliche Diazoverbindung, welche nach einiger Zeit aus verdünnterer Lösung in gelben Prismen auskrystallisirt; aus concentrirten Lösungen scheidet sie sich in segmentförmigen Krystallen ab. Wird diese Diazoverbindung mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entsteht die aus der α-Naphtalindisulfosäure (s. oben) hervorgehende β-Naphtolsulfosäure.

2-Naphtylamin-8-sulfosäure: 

,

α-Säure, Badische Säure, entsteht neben den drei Isomeren durch Sulfuration von β-Naphtylamin [1]).

Darstellung. 20 kg feingepulvertes β-Naphtylamin oder die entsprechende Menge seines Sulfates werden unter Umrühren in 60 kg Schwefelsäure von 96 bis 97 Proc. Monohydrat eingetragen und unter Umrühren auf 100 bis 105° während sechs Stunden erhitzt. Der Kesselinhalt wird sodann in 250 Liter kalten Wassers eingetragen und nach 24stündigem

[1]) Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 20760; Dahl u. Co., D. R.-P. Nr. 29084; Forsling, Ber. (1887) **20**, 2100.

Stehen und Erkalten die rohe β-Naphtylaminmonosulfosäure von der Mutterlauge durch Filtration und Abpressen befreit.

Man fuhrt hierauf das Rohproduct in die Natronsalze uber und extrahirt dieselben mit 6 Thln. Spiritus von 90 bis 95 Proc. Dabei bleibt das Natronsalz der α-Saure ungelöst zuruck.

Aus den Auflösungen ihrer Salze fallt die Saure beim Ansauern in kleinen, verfilzten, weissen Nadeln. Ihre Lösungen, sowie die ihrer Salze fluoresciren blau.

Die Salze sind in Wasser leicht loslich und krystallisiren daraus in schonen Krystallen. Sie konnen ohne Zersetzung auf 180° erhitzt werden.

Kaliumsalz + $^1/_2 H_2O$, sechsseitige Tafeln.

Natriumsalz ist krystallwasserfrei, grosse, dunne Blattchen.

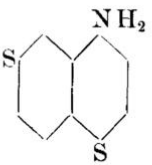
Baryumsalz + $4 H_2O$, lange Saulen; in warmem Wasser leicht löslich; in kaltem 1 : 23.

Calciumsalz + $6 H_2O$, dicke Tafeln.

Naphtylaminpolysulfosäuren.

Von den zahlreichen bekannten Polysulfosäuren der beiden Naphtylamine werden im Folgenden nur die technisch wichtigsten angeführt.

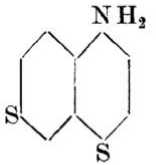
1-Naphtylamin-4-7-disulfosäure:



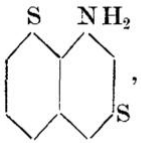
(Dahl'sche Säure Nr. III), wird nach D. R.-P. Nr. 41957 zu etwa zwei Drittel neben einem Drittel der 1-Naphtylamin-4-6-disulfosäure (Säure Nr. II) erhalten, wenn man 1 Thl. fein gemahlene und gesiebte Naphthionsäure langsam in $3^1/_2$ Thle. rauchende Schwefelsäure von 25 Proc. unter 30° einträgt. Die Reaction ist beendet, wenn nach ca. zwei- bis dreitägiger Einwirkung sechs Tropfen des Säuregemisches, in ca. 10 ccm Wasser eingetragen, nach fünf- bis sechsstündigem Stehen keinen Niederschlag mehr liefern. Hierauf wird das Säuregemenge in die Kalksalze übergeführt und letztere vom Gyps befreit. Das trockene Kalksalz wird fein gemahlen, gesiebt und in einem Extractionsapparate mit der zehnfachen Menge 85proc. Alkohols ausgezogen, wobei das Kalksalz der Säure II in Lösung geht, während das Salz der isomeren Säure III zurückbleibt.

Die Säure findet Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen.

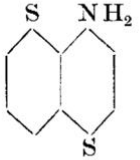
Das Kaliumsalz: $C_{10}H_5(NH_2)(SO_3K)_2 + 2^1/_2 H_2O$, krystallisirt in grossen Tafeln; das Calciumsalz ist in Alkohol unlöslich.

1-Naphtylamin-4-6-disulfosäure: 

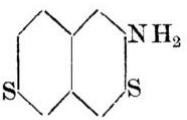
(Dahl'sche Säure II), entsteht nach D. R.-P. Nr. 41957 in geringerer Menge als die isomere 4-7-Säure bei dem Sulfuriren von Naphthionsäure (s. S. 213).

1-Naphtylamin-3-8-disulfosäure:  ,

auch α-Naphtylamin-ε-disulfosäure genannt, entsteht durch Reduction der 1-Nitronaphtalin-3-8-disulfosäure (s. d.) mit Eisen und Schwefelsäure. Wenn letztere durch Nitriren des Gemenges von 1-5- und 1-6-Naphtalindisulfosäure (nach D. R.-P. Nr. 45776) erhalten worden ist, also noch Nitro-1-5-naphtalindisulfosäure enthält, so entsteht bei der Reduction des Gemenges der Nitronaphtalindisulfosäuren (welches im Wesentlichen aus Nitro-1-5- und Nitro-1-6-naphtalindisulfosäuren besteht) im Wesentlichen ein Gemenge von 1-Naphtylamin-3-8-disulfosäure und 1-Naphtylamin-4-8-disulfosäure. Dasselbe lässt sich durch die Natronsalze der Säuren trennen. Wird die Lösung dieser Salze bis zur Krystallisation eingedampft, so scheidet sich das Natronsalz der 1-Naphtylamin-4-8-disulfosäure beim Erkalten aus, während das Natronsalz der isomeren Säure in Lösung bleibt. Auf Zusatz von Salzsäure wird das saure Natronsalz der 1-Naphtylamin-3-8-disulfosäure ausgeschieden. Dasselbe wird durch Umkrystallisiren aus Wasser mit 1 Mol. H_2O in langen, prismatischen Krystallen erhalten.

1-Naphtylamin-4-8-disulfosäure: 

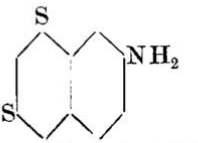
(α-Naphtylamindisulfosäure S oder δ), wird nach D. R.-P. Nr. 45776 neben der isomeren 3-8-Disulfosäure erhalten und entsteht auch nach dem D. R.-P. Nr. 40571 durch Sulfuriren der α-Naphtylaminmonosulfosäure S.

2-Naphtylamin-3-6-disulfosäure: 

(Amido-R-säure), wird durch Erhitzen von 2-naphtol-3-6-disulfosaurem Ammoniak mit Ammoniaklösung im Autoclaven dargestellt.

Sie bildet eine in Wasser schwer lösliche, in hellgelben Nadeln krystallisirende Diazoverbindung.

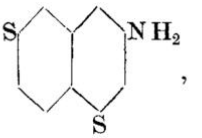
Mit Diazoverbindungen combinirt sie sich zu Farbstoffen.

2-Naphtylamin-6-8-disulfosäure: 

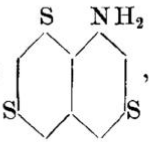
(Amido-G-säure), wird dargestellt, indem man 2-naphtol-6-8-disulfosaures Ammoniak mit Ammoniaklösung im Autoclaven (40 Atm.) erhitzt.

Die freie Säure ist in Wasser leicht löslich.

Beim Verschmelzen mit Alkalien geht sie in die technisch wichtige γ-Amidonaphtolsulfosäure über.

2-Naphtylamin-4-7-disulfosäure[1]):  ,

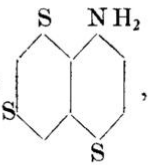
entsteht durch Reduction aus der entsprechenden Nitrosäure, welche als Nebenproduct (neben α-Säure) bei dem Nitriren von 1-6-Naphtalindisulfosäure sich bildet.

1-Naphtylamin-3-6-8-trisulfosäure:  ,

wurde von H. Koch (D. R.-P. Nr. 56058) durch Reduction der 1-Nitronaphtalin-3-6-8-trisulfosäure erhalten.

Die Lösung der Säure in Alkalien fluorescirt nicht; die aus ihr dargestellte Diazoverbindung ist farblos.

Beim Verschmelzen mit Alkalien oder Erhitzen mit Natronlauge unter Druck entsteht die 1-Naphtylamin-8-oxy-3-6-disulfosäure (Amidonaphtoldisulfosäure H).

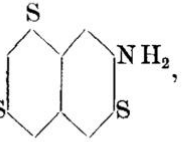
1-Naphtylamin-4-6-8-trisulfosäure:  ,

entsteht durch Reduction der 1-Nitronaphtalin-4-6-8-trisulfosäure.

Die alkalischen Lösungen fluoresciren grün. Die Diazoverbindung ist leicht löslich.

---

[1]) Ber. 23, 77.

2-Naphtylamin-3-6-8-trisulfosäure: 

wird durch Erhitzen von 2-naphtol-3-6-8-trisulfosaurem Ammoniak mit Ammoniak im Autoclaven dargestellt. Durch Verschmelzen mit Alkalien entsteht eine Amidonaphtoldisulfosäure (D. R.-P. Nr. 53023).

Naphtolsulfosäuren[1]).

Von den beiden Naphtolen und deren Derivaten (Amidonaphtolen und Dioxynaphtalinen) werden zahlreiche Mono-, Di- und Trisulfosäuren dargestellt, welche zu den wichtigsten Ausgangsmaterialien bei der Fabrikation der künstlichen organischen Farbstoffe gehören. Sie dienen in erster Linie zur Herstellung von Azofarbstoffen.

Die Gewinnung der Naphtolsulfosäuren geschieht entweder durch Sulfuriren von Naphtolen oder durch Ueberführung von Naphtylaminsulfosäuren, Chlornaphtalinsulfosäuren oder Naphtalinpolysulfosäuren in die entsprechenden Naphtolderivate durch Behandeln mit salpetriger Säure, resp. durch Verschmelzen mit Aetzalkalien.

Amidonaphtolsulfosäuren und Dioxynaphtalinsulfosäuren werden durch Verschmelzen von Amido- resp. Oxynaphtalinpolysulfosäuren hergestellt, wobei im Falle, dass Sulfogruppen in α- und β-Stellung vorhanden sind, zunächst die ersteren durch Hydroxylgruppen ersetzt werden.

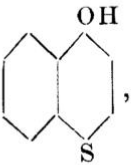
α-Naphtolsulfosäuren.

Wird α-Naphtol mit 1 bis 2 Thln. Schwefelsäure von 66° B. bei 50 bis 60° sulfurirt, so entstehen 1-Naphtol-2-monosulfosäure, 1-Naphtol-4-monosulfosäure und dann 1-Naphtol-2-4-disulfosäure. Dieses Gemisch dient zur Darstellung von Martiusgelb (Dinitro-α-naphtol). Mit concentrirter, anhydridhaltiger Schwefelsäure entsteht im Wesentlichen 1-Naptol-2-4-7-trisulfosäure, welche das Ausgangsmaterial für Naphtolgelb S bildet (vergl. Bender, Ber. 22, 993).

Für die Azofarbenfabrikation kommen nicht durch Sulfuration von α-Naphtol, sondern aus α-Naphtylaminsulfosäuren und Naphtalinpolysulfosäuren hergestellte α-Naphtolsulfosäuren in Betracht.

---

[1]) Vergl. besonders Heumann, die Anilinfarben etc. II (bearbeitet von P. Friedländer), S. 556 u. ff.; Täuber und Normann, die Derivate des Naphtalins.

1-Naphtol-4-monosulfosäure NW: 

,

sog. Säure von Nevile und Winther[1]), wird sowohl durch Umkochen der α-Diazonaphtalinsulfosäure aus Naphthionsäure mit 10proc. Schwefelsäure, als auch durch Verschmelzen von naphthionsaurem Natrium mit Aetznatron[2]) oder Erhitzen von Naphthionsäure oder 1-4-Chlornaphtalinsulfosäure[3]) mit Natronlauge unter Druck technisch dargestellt. Nach dem letzteren Verfahren wird ein reineres Product erhalten, während sich beim Umkochen der α-Diazonaphtalinsulfosäure immer etwas rother Farbstoff bildet.

Darstellung. a) Nach D. R.-P. Nr. 46307. 100 kg krystallisirtes Naphthionsalz und 100 kg Natronlauge von 50 Proc. NaOH werden im Autoclaven acht bis zehn Stunden auf 240 bis 260° unter Druck erhitzt. Nach dem Erkalten wird die stark nach Ammoniak riechende Krystallmasse in 750 Liter heissem Wasser gelost, das Ammoniak durch Kochen vertrieben und die alkalische Losung des α-naphtolsulfosauren Natriums mit Salzsäure neutralisirt. Die Losung kann nun entweder direct zur Farbstofffabrikation benutzt werden, oder es wird durch Sättigen mit Kochsalz das in Salzlosung schwer losliche saure Natriumsalz der α-Naphtolsulfosaure in weissen, krystallinischen Massen abgeschieden.

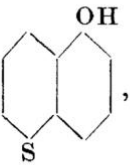
b) Nach D. R.-P. Nr. 77446. Es werden 8 kg Natronsalz der $\alpha_1\alpha_2$-Chlornaphtalinsulfosaure mit 32 kg 25proc. Natronlauge funf Stunden im Druckkessel auf 200 bis 220° erhitzt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten mit Wasser verdunnt, mit Salzsaure angesäuert und nach dem Abfiltriren von ausgeschiedener Verunreinigung auf ein Gewicht von 60 kg eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich das Natronsalz der 1-Naphtol-4-sulfosaure als wenig gefarbte, krystallinische Masse ab. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus 90proc. Alkohol kann es vollig rein erhalten werden.

c) Aus diazotirtem Naphthionsalz. 45 kg Naphthionsalz werden in Wasser gelost, unter Umruhren mit 80 kg Salzsaure versetzt und mit 37,5 kg Nitritlösung von 25 Proc. diazotirt. Man lasst die Diazonaphtalinsulfosäure absetzen, zieht die Lauge ab, wascht zweimal mit Wasser aus und stellt auf 450 Liter. Andererseits werden ca. 750 Liter Wasser und 37,5 kg Schwefelsaure zum Kochen erhitzt und die Diazoverbindung unter gutem Umruhren allmahlich einlaufen gelassen. Die Losung farbt sich unter starker Gasentwickelung roth, und es bildet sich α-Naphtolsulfosaure (ca. 80 Proc. der Theorie). Sobald die Gasentwickelung aufgehört hat, wird die Losung mit 46 kg Soda neutralisirt.

Die freie Säure bildet durchsichtige, glänzende, in Wasser leicht lösliche Tafeln, ihre Lösung wird durch Eisenchlorid blau, beim Erwärmen roth gefärbt. Das Natriumsalz, welches in der Farbentechnik als Ausgangsmaterial für zahlreiche, wichtige Azofarbstoffe

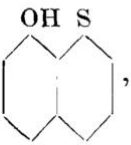
[1]) Ber. (1880) **13**, 1949; D. R.-P. Nr. 26012. — [2]) D. R.-P. Nr. 46307. — [3]) D. R.-P. Nr. 77446.

dient, ist leicht in Wasser und Alkohol löslich; es lässt sich aus concentrirter Lösung aussalzen. Salpetrige Säure liefert eine schwer lösliche Diazoverbindung, welche mit Salpetersäure in Martiusgelb übergeht.

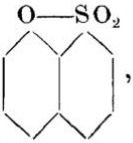
1-Naphtol-5-monosulfosäure C: 

wurde von Cleve durch Umkochen der 1-Naphtylamin-5-monosulfosäure zuerst dargestellt. Sie entsteht auch durch Erhitzen von 1,5-Naphtalindisulfosäure mit Aetznatron (D. R.-P. Nr. 41934) oder von 1,5-Chlornaphtalinsulfosäure mit 8proc. Natronlauge auf 240 bis 250° (D. R.-P. Nr. 77446).

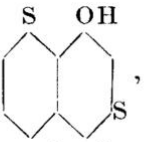
Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid rothviolett gefärbt.

1-Naphtol-8-monosulfosäure S: 

wird durch Umkochen der Diazoverbindung der nach D. R.-P. Nr. 40571 hergestellten 1-Naphtylamin-8-monosulfosäure dargestellt, wobei sie aber in ihr inneres Anhydrid, das Naphtosulton:



übergeht. Letzteres ist in Wasser fast unlöslich und scheidet sich ab; aus Benzol krystallisirt es in glänzenden, bei 154° schmelzenden Prismen und siedet bei ca. 360° unter geringer Zersetzung. Durch Alkalien geht es in die Salze der Säure über. Letztere kann man nach D. R.-P. Nr. 74644 auch direct durch Erhitzen der 1-Naphtylamin-8-monosulfosäure mit Wasser auf 180 bis 220° erhalten. Die in Wasser leicht lösliche freie Säure giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Durch Sulfurirung geht die 1-Naphtol-8-monosulfosäure in 1-Naphtol-4-8-disulfosäure über.

1-Naphtol-3-8-disulfosäure ε: 

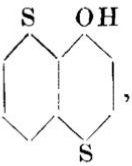
Säure von Andresen, wird aus der entsprechenden α-Naphtylamindisulfosäure dargestellt und zwar entweder durch Erhitzen des sauren

Natronsalzes derselben mit 4 Thln. Wasser auf 180° (D. R.-P. Nr. 71494) im Autoclaven oder durch Verkochen der Diazoverbindung (D. R.-P. Nr. 45776 und 52724). Während nach dem ersten Verfahren die Säure selbst entsteht, bildet sich nach dem zweiten zunächst ihr Sulton: $C_{10}H_5\begin{cases}SO_3H\\SO_2>\\O\end{cases}$, welches erst durch Alkalien in die Salze der Säure übergeht.

Das Natronsalz krystallisirt mit 6 Mol. H_2O.

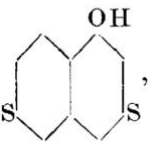
Eisenchlorid färbt die Lösungen der Säure blau.

1-Naphtol-4-8-disulfosäure S(δ):



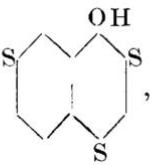
Säure von Schöllkopf (entdeckt von Mensching), wird in analoger Weise, wie die vorige Säure, aus der 1-Naphtylamin-4-8-disulfosäure dargestellt (D. R.-P. Nr. 57388, 74644). Ihr Sulton entsteht auch durch Sulfurirung von Naphtosulton (D. R.-P. Nr. 40571). Ihre Lösungen geben mit Eisenchlorid eine blaue Reaction.

1-Naphtol-3-6-disulfosäure:



Säure von Gürke und Rudolph, wird entweder nach D. R.-P. Nr. 38281 durch Erhitzen von naphtalintrisulfosaurem Natron mit Natronlauge auf 170 bis 180° oder von 1-Naphtylamin-3-6-disulfosäure mit Wasser auf 180° dargestellt. Ihre Lösungen färben sich mit Eisenchlorid blau.

1-Naphtoltrisulfosäure:

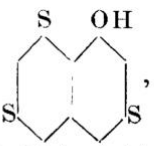


entsteht nach D. R.-P. Nr. 10785 als Hauptproduct bei der energischen Sulfurirung von α-Naphtol. Sie wird auch durch Erhitzen von 1-Chlornaphtalin-2-4-7-trisulfosäure mit 3 Thln. 12proc. Natronlauge auf 150° (D. R.-P. Nr. 77996) erhalten.

Darstellung. Nach D. R.-P. Nr. 10785 werden 10 kg α-Naphtol in 20 kg rauchender Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt unter Erwärmen

auf 40 bis 50° aufgelost, bis eine Probe mit Wasser kein unverandertes Naphtol abscheidet. Dann werden unter bestandigem Ruhren wahrend vier Stunden nach und nach 18 kg rauchende Schwefelsäure von 70 Proc. Anhydridgehalt zugesetzt, wobei die Temperatur der Mischung auf 40 bis 50° erhalten wird. Der Endpunkt der Operation wird in folgender Weise ermittelt. Von Zeit zu Zeit wird eine Probe des Sulfosäuregemisches mit etwa der gleichen Menge Wasser und starker Salpetersaure gelinde erwarmt. Entsteht nach dem Verdunnen mit Wasser ein reichlicher Niederschlag von Dinitronaphtol und nach dem Uebersattigen der filtrirten Flüssigkeit mit Kalihydrat keine oder nur eine geringe Fällung, so ist es erforderlich, durch langeres oder starkeres Erhitzen die Umwandlung der anfänglich gebildeten Monosulfosauren in die Trisulfosaure herbeizufuhren. Dieselbe Probe ist auch anzuwenden, wenn man an Stelle der angegebenen Menge und Concentration der Schwefelsaure andere Verhaltnisse wahlt oder Monochlorhydrin anwendet. Die Mengenverhältnisse von Schwefelsaure und Naphtol, die Temperatur und Zeitdauer der Einwirkung sind von dem Concentrationsgrade der Schwefelsäure abhangig. Die besten Resultate (s. oben) werden bei Anwendung der stark rauchenden Schwefelsaure und eines unter 100° verlaufenden Operationsganges erhalten. Aus dem Reactionsproducte lasst sie sich durch das Barytsalz (flimmernde Blattchen mit 3 Mol. H_2O) isoliren.

Die freie Säure bildet feine Nadeln; das in Wasser leicht losliche Kalisalz: $C_{10}H_4(OK)(SO_3K)_3$, krystallisirt gut. Die Säure und ihre Salze werden durch verdünnte Salpetersäure bereits bei 50° nitrirt. Dabei werden zwei Sulfogruppen durch Nitrogruppen ersetzt. Da die Säure, sowie die daraus erhaltene Dinitro-α-naphtolmonosulfosäure bei der Oxydation Sulfophtalsäure liefern, so besitzt sie die obige Constitution. Sie ist das Ausgangsmaterial für Naphtolgelb S.

α-Naphtoltrisulfosäure: 

,

wird aus der entsprechenden α-Naphtylamintrisulfosäure durch Erhitzen mit Wasser auf 180° (D. R.-P. Nr. 71495) oder Verkochen der Diazoverbindung mit verdünnter Schwefelsäure (D. R.-P. Nr. 56058) dargestellt.

Sie bildet das Ausgangsmaterial für die sog. Chromotropsäure.

β-Naphtolsulfosäuren.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf β-Naphtol bei gewöhnlicher Temperatur entsteht zunächst die unbeständige, mit Diazoverbindungen nicht combinirende 2-Naphtol-1-monosulfosäure[1]) (Tobias, D. R.-P. Nr. 74688), welche durch den länger

[1]) Das Kalksalz dieser Saure kommt unter dem Namen Asaprol oder Abrastol gegen Typhus in den Handel.

dauernden Einfluss überschüssiger Schwefelsäure in ein Gemenge von 2-Naphtol-8-monosulfosäure (Croceïnsäure, Bayer'sche Säure) und 2-Naphtol-6-monosulfosäure (Schäffer'sche Säure) übergeht. Das Verhältniss, in welchem diese beiden Monosulfosäuren gebildet werden, richtet sich nach den Bedingungen der Sulfurirung. Arbeitet man nach dem bereits im Jahre 1869 von Schäffer[1]) beschriebenen und dann später 1881 in dem Patente Nr. 18027 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. angegebenen Verfahren, indem man 2 Thle. concentrirte Schwefelsäure mit 1 Thl. β-Naphtol bei der Temperatur eines gelinde erwärmten Wasserbades (also bei ca. 50 bis 60°) so lange zusammenbringt, bis alles Naphtol umgewandelt ist, so entstehen die beiden Säuren etwa zu gleichen Theilen, bei niederer Temperatur (0 bis 20° mehrere Tage) werden grössere Mengen Croceïnsäure, bei höheren Temperaturen, z. B. auf dem kochenden Wasserbade (Dampfbade) werden grössere Mengen der von Schäffer isolirten Säure erhalten. Ebenso tritt die Menge der Bayer'schen Säure zurück, wenn man die Einwirkungsdauer der Schwefelsäure verlängert oder mehr als 2 Thle. Säure anwendet. Unter den letzten Bedingungen (höhere Temperatur, längere Dauer, grössere Menge von Schwefelsäure) entstehen jedoch schon Disulfosäuren des β-Naphtols.

Letztere treten als Hauptproducte auf, wenn man nach dem im D. R.-P. Nr. 3229 beschriebenen Verfahren der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning β-Naphtol mit 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 110° erhitzt. Dabei entstehen neben anderen Substanzen (unter anderen der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure) besonders zwei β-Naphtoldisulfosäuren, welche als β-Naphtoldisulfosäure R und β-Naphtoldisulfosäure G (in reiner Form γ-β-Naphtoldisulfosäure genannt) unterschieden werden. Dabei entsteht die G-Säure im Wesentlichen aus der Croceïnsäure, die R-Säure aus der Schäffer'schen Säure. Diese Namen rühren daher, dass die Säure R mit Diazoverbindungen röthere Azofarbstoffe liefert als die Säure G (γ).

Bei Anwendung rauchender Schwefelsäure bilden sich Trisulfosäuren, besonders die 2-Naphtol-3 6-8-trisulfosäure.

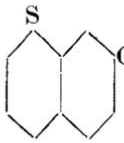
In ihrem Verhalten correspondirt die Bayer'sche Säure mit der G-Säure, die Schäffer'sche Säure mit der R-Säure. Dieses zeigt sich schon darin, dass die Salze der ersten beiden Säuren in Wasser, Kochsalzlösung und Alkohol wesentlich leichter löslich sind als die der beiden anderen. Bayer'sche Säure und G-Säure ver-

[1]) Journ. f. pr. Chem. (1869) **106**, 449 ff.; im Auszuge: Ann. (1869) **152**, 296; vergl. Green, Ber. **22**, 723.

einigen sich mit Diazoverbindungen viel schwieriger als Schäffer'sche Säure und R-Säure, und liefern Azofarbstoffe, welche wesentlich gelber sind, als die aus den beiden letzteren Verbindungen erhaltenen. Die Nüancen der Azofarbstoffe aus Bayer'scher Säure und G-Säure sind bei gewissen Combinationen kaum zu unterscheiden. Die R-Säure liefert mit denselben Diazoverbindungen aber stets röthere Farbstoffe als die Schäffer'sche β-Naphtolsulfosäure. Auf dem verschiedenen Verhalten der Salze genannter vier Säuren gegen Kochsalzlösung, Alkohol und Diazoverbindungen sind Trennungsmethoden begründet, welche im Grossen zur Ausführung kommen.

Die mit der Croceïnsäure und Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure isomere, ebenfalls technisch dargestellte 2-Naphtol-7-monosulfosäure (β-Naphtolsulfosäure F, δ) wird durch Erhitzen der 2-7-Naphtalindisulfosäure mit Natronlauge dargestellt.

Bei der Sulfurirung geht sie in die 2-Naphtol-3-7-disulfosäure (β-Naphtoldisulfosäure F) über.

2-Naphtol-8-monosulfosäure: 

,

Croceïnsäure, Bayer'sche Säure, wird durch vorsichtiges Sulfuriren von β-Naphtol, resp. durch Umlagerung der anfänglich gebildeten 2-Naphtol-1-monosulfosäure dargestellt. Von der dabei gebildeten Schäffer'schen Säure wird sie nach den unten angegebenen Methoden getrennt.

Darstellung. a) Darstellung von Croceïnsäure aus 2-Naphtol-1-monosulfosäure nach D. R.-P. Nr. 33857. Dieselbe beruht darauf, dass die 2-Naphtol-1-monosulfosaure (früher Naphtylschwefelsäure genannt) mit Schwefelsaure bei 0 bis 20° allmählich in Bayer'sche Säure übergeht. Daneben entsteht etwas Schäffer'sche Saure. Man verfährt in folgender Weise. 10 kg getrocknetes und moglichst fein gepulvertes β-Naphtol werden langsam und unter bestandigem Umrühren in ca. 20 kg kalt gehaltene concentrirte englische Schwefelsaure eingeruhrt. Es lost sich anfangs alles Naphtol auf, bald jedoch erstarrt die ganze Mischung unter gelinder Erwärmung zu einer dicken Masse. Die eintretende Erwarmung muss sorgsam gehutet werden, langere Zeit andauernde hohere Temperatur der Mischung begünstigt die Entstehung der Schäffer'schen Sulfosäure, wogegen vorübergehende geringe Steigerung der Temperatur über 20° auf kurze Zeit dem guten Verlauf der Reaction keinen Abbruch thut. Die dicke Masse, welche in diesem Anfangsstadium neben 2-Naphtol-1-sulfosäure nur Spuren von Croceïnsäure enthält, wird nun unter öfterem Umruhren in geschlossenen Gefässen stehen gelassen und durch tägliche Probenahme der Verlauf der Umwandlung controlirt. Die Proben werden mit circa dem gleichen Volumen Wasser gelöst und längere Zeit gekocht, wodurch, so lange 2-Naphtol-1-sulfosäure noch vorhanden ist, eine Abscheidung von Naphtol

erfolgt. Die Umwandlung in die Sulfosaure ist vollendet, sobald eine Abscheidung von Naphtol bei dem obigen Probiren nicht mehr stattfindet, und kann man die hierzu nothige Zeit durchschnittlich auf circa sieben Tage bemessen; während dessen ist die Mischung ganz dünnflüssig geworden. Zur Trennung dieser so gebildeten Sulfosäure des β-Naphtols von der im geringen Maasse mit entstandenen Schäffer'schen Sulfosaure werden dieselben in ihre Bleisalze übergeführt und die durch Eindampfen, bezw. Erkalten erhaltenen krystallisirbaren Salze der Schäffer'schen Sulfosaure durch Filtration von der im Filtrat bleibenden Sulfosäure getrennt.

b) Darstellung und Trennung der Schäffer'schen und Bayer'schen Sauren. 1 Thl. trockenes und fein gemahlenes β-Naphtol wird in 2 Thle. gewöhnliche, etwas vorgewarmte Schwefelsaure von 66° B. eingerührt. Bei grosseren Ansätzen erwärmt sich die Mischung von selbst. Die Sulfuration wird am besten bei 50 bis 60° vorgenommen. Das β-Naphtol geht schnell in das Gemenge der Sulfosäuren über, hierauf giesst man in Wasser und scheidet mit Kalkmilch die überschussige Schwefelsaure als Gyps ab. Die Kalksalze der beiden Sulfosäuren bleiben in der Lösung und werden durch Soda in die Natronsalze umgesetzt. Hierbei wird ein Gemenge der sauren Natronsalze der beiden Sauren von der Formel $C_{10}H_6(OH)SO_3Na$ erhalten, welches sich nach verschiedenen Methoden in die Salze der beiden einzelnen Monosulfosäuren zerlegen lässt.

α) Trennung durch Alkohol. Diese Methode ist sehr geeignet, um beide Sauren in reinem Zustande zu erhalten. Zu diesem Zwecke wird die Losung der sauren Salze mit so viel Natronlauge versetzt, dass gerade die neutralen Salze entstehen, und dann zur Trockne gedampft. Das erhaltene Gemenge der neutralen Salze wird sodann mit 3 bis 4 Thln. Spiritus von 90 Proc. gekocht und heiss filtrirt. Dabei geht das neutrale Natronsalz der Bayer'schen Saure in Lösung, wahrend das neutrale Salz der Schaffer'schen Säure ungelöst bleibt. Aus der spirituösen Lösung scheidet sich das neutrale Salz der Bayer'schen Saure in grossen Krystallen ab, welche 2 Mol. Krystallalkohol enthalten.

β) Trennung der naphtolmonosulfosauren Salze durch Wasser. Das Verfahren grundet sich auf die verschiedene Loslichkeit der Salze der beiden isomeren Naphtolmonosulfosäuren in Wasser. Zu diesem Zwecke werden mehrere Methoden angegeben.

1. Das Gemisch von β-Naphtol und Schwefelsäure wird in 10 Thle. Wasser gegossen, die Losung mit ätzenden oder kohlensauren Erdalkalien, z. B. Kalk, Baryt etc., neutralisirt, gekocht und heiss filtrirt. Das Filtrat wird dann so lange eingedampft, als das Salz der Schäffer'schen Sulfosaure sich in Form eines Niederschlages abscheidet, welches alsdann durch Filtration von dem in Lösung bleibenden, noch nicht ganz reinen Salz der Croceinsäure getrennt wird. In dieser Weise konnen vier Funftel der noch vorhandenen Schaffer'schen Saure entfernt werden.

2. Das Sulfurirungsproduct wird mit 2 Thln. Wasser verdünnt und mit kohlensauren Alkalien, namentlich Soda oder Pottasche, in der Kälte neutralisirt. Sobald Neutralisation eingetreten ist, haben sich vier Fünftel bis fünf Sechstel der Schaffer'schen Saure als Alkalisalz in der Form eines weissen krystallinischen Niederschlages abgeschieden und werden ohne Weiteres von dem in Lösung bleibenden Sulfosalze getrennt.

3. Das Sulfurirungsproduct wird mit 3 Thln. Wasser und mit zwei Dritteln derjenigen Menge Alkali versetzt, welche nöthig wäre, um das Ganze

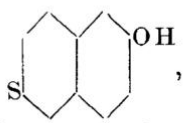
neutral zu machen. Beim Erkalten scheiden sich vier Funftel der Schaffer'schen Säure als Alkalisalz aus.

γ) Trennung durch fractionirte Farbstoffbildung. Die beiden β-Naphtolmonosulfosäuren unterscheiden sich sehr erheblich dadurch von einander, dass sie sich gegen einige Diazoverbindungen ungleich verhalten. Während z. B. Diazoxylol selbst in verdünnter Lösung sich bei Gegenwart von Ammoniak mit der β-Naphtolmonosulfosäure von Schäffer combinirt und einen Azofarbstoff liefert, wird die isomere Saure von Bayer nach einer Beobachtung von S. Pfaff durch Diazoxylol nicht angegriffen. Dagegen verbindet sich die letztere Säure mit Diazoxylol, wenn man in concentrirten Losungen arbeitet (G. Schultz). Es kann dieses Verfahren daher benutzt werden, um aus einem Gemenge beider Säuren die Schäffer'sche β-Naphtolmonosulfosäure auszufällen.

Genauere Vorschriften finden sich uber dieses Verfahren in den Patenten Nr. 26231 und 30077.

Die freie Säure ist in fester Form nicht bekannt. Salpetersäure verwandelt sie in einen gelben Nitrokörper. Durch schmelzendes Kali entsteht ein bei 175° schmelzendes Dioxynaphtalin. Mit Diazoverbindungen liefert die Säure Azofarbstoffe. Charakteristisch ist ihr Verhalten gegen Diazoxylol, mit welchem es sich nur in concentrirter und nicht in verdünnter Lösung verbindet [G. Schultz[1])]. Der mit Diazoazobenzolmonosulfosäure erzeugte Farbstoff kommt als Croceïnscharlach oder Ponceau 4RB in den Handel.

Die Säure bildet neutrale und basische Salze[2]). Das neutrale Natronsalz: $C_{10}H_6(OH)SO_3Na$, wird, wie oben erwahnt wurde, durch Behandeln des rohen, neutralen Kalksalzes mit Soda oder auch durch Versetzen einer Lösung des basischen Salzes mit der berechneten Menge Schwefelsaure erhalten. Es krystallisirt in glanzenden, sechsseitigen Blattchen, welche leicht in Wasser, schwer in Alkohol loslich sind. Das basische Natronsalz: $C_{10}H_6(ONa)SO_3Na$ (in Patent Nr. 18027 als neutrales Natronsalz bezeichnet), ist dadurch scharf charakterisirt, dass es aus Alkohol mit 2 Mol. Krystallalkohol in zu grosseren Kugeln vereinigten, radial gruppirten Nadeln anschiesst. Es ist sehr loslich in Wasser und zerfliesst beim Liegen an der Luft. — Die Kaliumsalze verhalten sich ganz analog den Natronsalzen. — Die neutralen und basischen Baryt- und Kalksalze sind sehr leicht in Wasser loslich, unloslich in absolutem Alkohol. — Das neutrale Zinksalz: $(C_{10}H_7O.SO_3)_2Zn + 2H_2O$, krystallisirt in Nadeln. — Das neutrale Bleisalz: $(C_{10}H_7.O.SO_3)_2Pb + 2\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in glanzenden Rhomboedern. Ausserdem sind einige basische Bleisalze bekannt.

2-Naphtol-6-sulfosäure: 

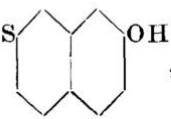
,

Schäffer'sche β-Naphtolsulfosäure[3]), deren Darstellung oben beschrieben ist, krystallisirt in kleinen, blätterigen, nicht zerfliesslichen

[1]) Ber. (1884) **17**, 461. — [2]) Claus u. Volz, Ber. (1885) **18**, 3155. — [3]) Schäffer, Journ. pr. Chem. (1869) **106**, 449; Ann. (1869) **152**, 296. Ueber die Constitution vergl. Ber. (1882) **15**, 321.

Krystallen, welche bei 125° schmelzen und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Ihre wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid schwach grün; beim Erwärmen scheiden sich braune Flocken aus. Beim Schmelzen mit Alkali entsteht ein bei *213°* schmelzendes Dioxynaphtalin. Lässt man salpetrige Säure oder rauchende Salpetersäure auf das Natronsalz der Säure einwirken, so färbt sich die Lösung kirschroth, und es scheiden sich bei genügender Concentration glänzende braune Blättchen aus, die sich in Wasser mit schön rother Farbe auflösen. Die Lösung dieser Körper erleidet beim Kochen Zersetzung, wobei ein brauner Farbstoff entsteht. Salpetrige Säure liefert Nitrosonaphtolsulfosäure.

Das Kaliumsalz bildet Nadeln oder Blatter, welche leicht löslich in heissem Wasser, unloslich in Alkohol sind. Das Kalksalz: $[C_{10}H_6(OH)SO_3]_2Ca + 5H_2O$, krystallisirt in farblosen, seideglanzenden Blättchen, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. 100 Thle. Wasser losen bei 18° 3,34 Thle. Salz. Das Natronsalz: $C_{10}H_7NaSO_4$, krystallisirt mit 2 Mol. H_2O in seideglänzenden Blattchen, die schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind. 100 Thle. Wasser von 80° lösen 30,14 Thle., von 14° 1,73 Thle. und von 11,5° 1,45 Thle. Salz. Das Barytsalz: $C_{20}H_{14}S_2O_8Ba$, krystallisirt mit 6 Mol. H_2O. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0,65 Thle. trockenes Salz. Das Aluminiumsalz, Alumnol genannt, findet gegen Hautkrankheiten Anwendung.

2-Naphtol-7-monosulfosäure: 

,

β-Naphtolsulfosäure F (resp. δ) genannt, wird nach D. R.-P. Nr. 42112 durch Erhitzen von 2-7-Naphtalindisulfosäure mit Natronlauge dargestellt.

Darstellung nach D. R.-P. Nr. 42112. 100 kg α-naphtalindisulfosaures Natron werden mit dem vierfachen Gewicht einer 50proc. Natronlauge angerührt und die Schmelze so lange auf 200 bis 250° C. erhitzt, bis eine angesauerte Probe Spuren von Dioxynaphtalin an Aether abgiebt, oder bis die Menge des aus einer von schwefliger Saure befreiten Probe mit Diazoxylol entstehenden Farbstoffs der angewandten Menge Naphtalindisulfosaure aquivalent ist. Die Schmelze wird in ca. 1000 Liter Wasser gelöst, mit Salzsaure angesäuert und durch Kochen die schweflige Säure verjagt. Die so erhaltene Lösung kann unmittelbar zur Darstellung von Azofarben verwendet werden. Beim Erkalten derselben krystallisirt das Natronsalz der F-Säure grösstentheils aus.

Bei diesem Verfahren kann die Menge des Alkalis und die Temperatur bedeutend variiren. Man kann mit gleichem Erfolge im geschlossenen Gefasse (Autoclaven) wie im offenen arbeiten, da die Bildung der F-Säure nicht bedingt ist vom Druck oder der Gegenwart von Wasser, sondern wesentlich von der Temperatur, welche 300° C. nicht uberschreiten soll. Ferner kann das Natronhydrat durch Kalihydrat und das Natriumsalz der

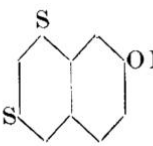
Sulfosaure durch andere Salze ersetzt werden; wichtig ist nur die Unterbrechung der Operation bei den gegebenen Endreactionen.

Wird an Stelle von α-Naphtalindisulfosäure das rohe Gemenge von 2-6- und 2-7-Naphtalindisulfosaure angewendet, welches bei der Sulfuration des Naphtalins entsteht, so bildet sich neben der F-Säure Schäffer'sche Saure. Beide Säuren lassen sich nach D. R.-P. Nr. 45221 durch die Natronsalze trennen.

Beispiel: 130 kg des Rohgemisches der beim Sulfuriren von Naphtalin entstehenden Disulfosauren werden mit 35 kg Natronhydrat, 180 Liter Wasser und 40 kg Kochsalz im Autoclaven 16 Stunden auf 240 bis 270° C. erhitzt. Nach dem Erkalten werden die ausgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge getrennt, sie bestehen aus schwefligsaurem Natron und dem basischen Natronsalz der Schaffer'schen Saure; die alkalische Mutterlauge enthalt hauptsachlich das basische Natronsalz der Naphtolmonosulfosäure F; man sauert an und erhalt durch Fallen mit Kochsalz das β-naphtol-F-monosulfosaure Natron.

Oder es wird das wie oben erhaltene Reactionsproduct in 500 Liter Wasser gelost, die schwefhge Saure durch Salzsaure ausgetrieben und die kochende Flussigkeit mit Kochsalz gesattigt. Nach kurzem Stehen filtrirt man die siedende Losung. Hierbei bleibt das Natronsalz der Schaffer'schen Saure fast vollstandig zuruck, wahrend nach dem Erkalten aus dem Filtrat β-naphtol-F-monosulfosaures Natron krystallisirt.

Die freie Säure, welche besonders zur Darstellung der Naphtylaminsulfosäure F und der Naphtoldisulfosäure F dient, krystallisirt aus Salzsäure in bei 89° schmelzenden Nadeln. Ihr Natriumsalz: $C_{10}H_6\begin{cases}OH\\SO_3Na\end{cases} + 2^1/_2 H_2O$, bildet grosse Blätter. Es ist in 12 Thln. Wasser bei 15° löslich. Aus seinen Lösungen lässt es sich mit Kochsalz abscheiden.

2-Naphtol-6-8-disulfosäure: 

Diese, als β-Naphtoldisulfosäure G (γ) bezeichnete Verbindung entsteht neben der isomeren β-Naphtoldisulfosäure R beim Erhitzen von β-Naphtol mit 2 bis 3 Thln. Schwefelsäure auf ca. 110°. Sie wird am besten durch längeres Sulfuriren von β-Naphtol bei niederer Temperatur aus der anfänglich gebildeten Croceïnsäure (neben Schäffer'scher Säure) dargestellt.

Darstellung nach D. R.-P. Nr. 36491.

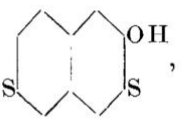
a) 1 Thl. fein gepulvertes Naphtol wird in 5 Thle. auf 0° abgekuhlte Schwefelsaure von 66° B. eingeruhrt und die Temperatur alsdann circa 36 Stunden auf 60° gesteigert, wodurch das Hauptproduct β-Naphtol-γ-disulfosaure, welche sich in der Schmelze ausscheidet, entsteht, als Nebenproduct tritt fast ausschliesslich die Schaffer'sche Monosulfosäure auf.

b) 1 Thl. β-Naphtol wird in 4 Thle. Schwefelsäure von 66° B. eingerührt, wobei die Temperatur auf 50 bis 60° C. steigt. Die Schmelze wird

etwa 48 Stunden auf 60° gehalten oder acht bis zehn Tage bei 20° C. sich selbst überlassen. Die Trennung der entstandenen Sulfosäuren kann durch Auseinanderkrystallisiren ihrer Salze bewerkstelligt werden. Dazu eignen sich besonders die Baryt-, Natron- und Kalisalze, weil die Baryt- und Natronsalze der verunreinigenden Säuren schwerer und die entsprechenden Salze der γ-Säure leichter löslich sind, während es sich beim Kalisalz umgekehrt verhält.

c) In vielen Fällen, namentlich bei darauf folgender Verwendung der γ-Säure zur Darstellung von Azofarbstoffen, ist es zweckmässiger, die Trennung durch fractionirte Fällung mit Diazoverbindungen zu vollziehen. Zu diesem Zwecke wird in der alkalisch gehaltenen Lösung der aus der Rohsulfurirung in bekannter Weise erhaltenen Natronsalze die Menge der die γ-Disulfosäure begleitenden Naphtolsulfosäuren mit einer Lösung von salzsaurem Diazo-α-naphtalin von bekanntem Gehalte titrirt, was durch den Umstand ermöglicht wird, dass die γ-Disulfosäure im Gegensatz zu den anderen begleitenden Säuren mit genannter Diazoverbindung nicht sofort Farbstoff bildet. Entsprechend dem Ergebniss der Titrirungen werden nunmehr die begleitenden Naphtolsulfosäuren durch die äquivalente Menge irgend einer Diazoverbindung, wozu sich Diazoverbindungen der Kohlenwasserstoffe: Diazobenzol, Diazotoluol, Diazoxylol etc. besonders gut eignen, ausgefällt. Die Farbstoffe werden eventuell nach Ausfällung mit Kochsalz abfiltrirt. Das Filtrat enthält das reine Natriumsalz der γ-Disulfosäure.

Die freie Säure ist sehr hygroskopisch. Ihre Salze sind löslicher als die entsprechenden Verbindungen der R-Säure und Schäffer'schen Säure (s. oben), mit Ausnahme des Kaliumsalzes. Ihr Verhalten gegen Diazoverbindungen ist analog dem der Croceïnsäure. Mit Ammoniak liefert sie unter Druck eine Naphtylamindisulfosäure, welche beim Verschmelzen mit Aetznatron in Amidonaphtolsulfosäure γ übergeht.

2-Naphtol-3-6-disulfosäure R: 

,

entsteht durch Sulfuration von Schäffer'scher β-Naphtolmonosulfosäure und neben G-Säure beim Sulfuriren von β-Naphtol bei circa 120°. Von der G-Säure wird sie durch Alkohol oder Kochsalzlösung getrennt, da ihr Natronsalz hierin schwer löslich ist [1]).

Darstellung und Trennung der β-Naphtoldisulfosäuren R und G.

1. 1 Thl. β-Naphtol wird nach Griess mit 2 bis 3 Thln. gewöhnlicher starker oder besser rauchender Schwefelsäure so lange auf 100 bis 110° erhitzt, bis sich in der entstandenen braunen Lösung kein unverändertes β-Naphtol mehr nachweisen lässt. Das erhaltene Gemenge von Säuren wird sodann mit genügend Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt, mit kohlen-

[1]) 100 g Alkohol lösen bei 18° 1,65 g R-Salz und 23,5 g G-Salz, bei 60° 2,9 g R-Salz und 35 g G-Salz. — 100 ccm Kochsalzlösung (20 Proc.) lösen 2,75 g R-Salz und 14,5 g G-Salz.

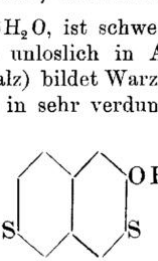
saurem Baryt neutralisirt und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Barytsalz der 2-Naphtol-6-monosulfosäure in weissen, glanzenden Blattchen ab. Die Lösung, welche die Barytsalze der beiden Disulfosauren enthalt, wird mit Thierkohle entfärbt und eingedampft, bis sie beim Erkalten zu einer gallertartigen, nach und nach krystallinisch werdenden Masse erstarrt Behandelt man dieselbe mit Wasser, so geht das Salz der β-Naphtol-G-disulfosäure in Lösung, während der β-naphtol-R-disulfosaure Baryt grösstentheils zurückbleibt. Die freien Säuren werden erhalten, indem man aus den Barytsalzen den Baryt gerade mit Schwefelsaure ausfällt, filtrirt, die Losung bis fast zur Trockne dampft und im Exsiccator stehen lasst. Nach einiger Zeit krystallisiren die Säuren in weissen, zerfliesslichen Nadeln aus.

2. Nach der Methode D. R.-P. Nr. 3229 werden 10 kg β-Naphtol mit 30 kg englischer Schwefelsäure 12 Stunden auf 100 bis 110° erhitzt. Nach Beendigung der Reaction wird mit Wasser verdünnt, die Sulfosauren und Schwefelsaure werden in die Kalksalze verwandelt, vom Gyps abfiltrirt und aus den Kalksalzen der Disulfosäuren mit Soda die Natronsalze dargestellt. Zur Trennung der Salze der beiden Disulfosauren digerirt man das Gemenge mit 3 bis 4 Thln. Spiritus von 80 bis 90° Tralles. Hierbei bleibt das Salz der β-Naphtol-R-disulfosaure (Salz R) ungelost, wahrend das Natronsalz der β-Naphtol-G-disulfosaure (Salz G) in Lösung geht.

3. Verfahren zur Trennung eines Gemisches von β-Naphtoldisulfosäuren (D. R.-P. Nr. 33916 der Leipziger Anilinfabrik Beyer und Kegel, Lindenau-Leipzig, vom 19. April 1884 ab). 100 kg β-Naphtol werden schnell in 400 kg concentrirte Schwefelsaure, welche 125° C. heiss ist, eingetragen, die Temperatur wird fünf bis sechs Stunden auf 125 bis 126° C. gehalten, dann wird die Masse in heissem Wasser gelost und mit Soda neutralisirt; hierauf sattigt man die erhaltene Losung mit Kochsalz und lasst erkalten; es krystallisirt dasjenige Salz heraus, welches beim Combiniren mit Diazoverbindungen hauptsächlich die blauer nuancirten Farbstoffe liefert, während ein Salz in Lösung bleibt, welches gelbere Farbentöne giebt. Man wäscht noch mit concentrirtem Salzwasser nach, bis die Losung fast farblos abläuft, und verarbeitet nun die erhaltenen Producte direct auf Azofarben. Anstatt mit Soda kann man naturlich die Sulfosauren auch mit Aetznatron neutralisiren; gleich gute Resultate wie mit den Natronsalzen erhalt man auch beim Arbeiten mit den Kalksalzen; die Trennung mittelst Kochsalzes lasst sich sowohl bei den sauren, als auch bei den neutralen Salzen anwenden.

Die Säure bildet weisse, seideglänzende, an der Luft zerfliessliche Nadeln. Sie ist in Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich.

Das Baryumsalz: $C_{10}H_5(OH)(SO_3)_2Ba + 6H_2O$, ist schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser loslich, fast unloslich in Alkohol und krystallisirt in Nadeln. Das Natriumsalz (R-Salz) bildet Warzen, die sehr leicht im Wasser loslich sind. In Alkohol, selbst in sehr verdunntem, ist es nur sehr wenig loslich.

2-Naphtol-3-7-disulfosäure F (δ): 

,

wird nach D. R.-P. Nr. 44079 durch Sulfuriren von β-Naphtolmonosulfosäure F dargestellt.

Darstellung. 50 kg F-naphtolmonosulfosaures Natron werden in 100 kg 66 proc. Schwefelsaure bei 120 bis 140° C. eingetragen und die Temperatur so lange auf ca. 120° gehalten, bis eine Probe des Reactionsproductes mit Diazonaphtalin ein Bordeauxroth liefert, welches blaustichiger als das bekannte Bordeaux B farbt. Die Operation dauert etwa 12 Stunden.

Statt der 66 proc. Schwefelsaure konnen schwachere Sauren verwendet werden.

Bei Anwendung rauchender Schwefelsäure und ahnlich wirkender Sulfurirungsmittel (Pyrosulfat etc.) ist die Temperatur etwas niedriger zu halten und die Sulfurirung schneller beendet.

Die mit Wasser verdünnte Schmelze wird mit Kalk abgestumpft, abfiltrirt und im Filtrat das Kalksalz mittelst Soda in das Natriumsalz verwandelt.

Letzteres ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer loslich. Die wasserige Lösung desselben fluorescirt grun. Man kann die Losung unmittelbar zur Darstellung von Azofarbstoffen verwenden.

Will man jedoch die Saure in Form einer reinen Verbindung abscheiden, so bedient man sich hierzu am besten des Baryumsalzes, welches in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich ist. Man versetzt die Lösung des Natriumsalzes mit einer Losung einer äquivalenten Menge Chlorbaryum, erhitzt zum Sieden und filtrirt das ausgeschiedene, gelblichweisse Barytsalz ab. Die Sauren des D. R.-P. Nr 3229 entstehen beim Sulfuriren der F-Saure nicht.

Gegenüber der R-Säure des D. R.-P. Nr. 3229 weist die δ-Säure dieselben Unterschiede auf, wie die F-Naphtolmonosulfosäure gegenüber der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure.

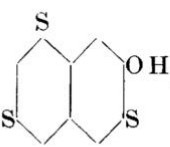
Mit Diazonaphtalin und δ-Säure z. B. erhält man einen violetten, krystallinischen Niederschlag, während Diazonaphtalin mit R-Säure einen braunrothen, voluminösen Niederschlag liefert.

Ferner ist das Baryumsalz der δ-Säure in der 185fachen Menge kochenden Wassers löslich und krystallisirt in kleinen Prismen von der Zusammensetzung:

$$C_{10}H_5\begin{cases}OH\\(SO_3)_2Ba\end{cases} + 2^1/_2 H_2O,$$

während das Baryumsalz der R-Säure sich in 12 Thln. kochenden Wassers löst und mit $6H_2O$ krystallisirt.

Die δ-Säure vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen, deren Farbtöne bläulicher und reiner als diejenigen der entsprechenden R-Farbstoffe sind.

2-Naphtol-3-6-8-trisulfosäure: 

,

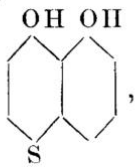
wird durch Sulfuration von R- und G-Säure erhalten.

Darstellung. 1. Man trägt nach D. R.-P. Nr. 22038 1 Thl. β-Naphtol in 4 bis 5 Thle. rauchende Schwefelsaure von 20 Proc. SO_3 bei 140 bis 150°

ein und erhalt das Gemisch so lange auf dieser Temperatur, bis eine Probe der Reactionsmasse mit Ammoniak eine Losung von rein gruner Fluorescenz und mit Diazoxylol in alkalischer Losung erst nach einiger Zeit einen Farbstoff liefert. Ist dieser Punkt erreicht, so wird das Natriumsalz der Saure dargestellt.

2. Nach Levinstein[1]) wird 1 Thl. Naphtol mit 2 Thln. englischer Schwefelsäure bei 70 bis 80° sulfurirt und so eine Monosulfosäure dargestellt. In das Gemenge dieser mit Schwefelsaure werden 2 Thle. Schwefelsaure eingetragen und langere Zeit auf 120° erhitzt. Dabei entstehen Disulfosäuren. Nun fugt man 2 Thle. rauchende Schwefelsaure von 40 Proc. Anhydridgehalt hinzu und erwarmt langere Zeit auf 150°. Auf diese Weise vermeidet man eine grossere Zerstorung des Naphtols und erhält befriedigende Ausbeute an Trisulfosaure.

Dioxynaphtalinsulfosäuren.

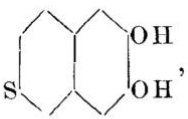
Dioxynaphtalinsulfosäure S: 

,

wird nach D. R.-P. Nr. 67829 durch Verschmelzen von α-Naphtoldisulfosäure (Schöllkopf) mit Aetznatron[2]) bei ca. 250° oder durch Erhitzen dieser Säure mit Natronlauge unter Druck dargestellt. Sie wird auch nach D. R.-P. Nr. 75962 (Cassella u. Co.) durch Erhitzen von 1.8-Diamidonaphtalin-4-monosulfosäure mit Kalkmilch unter Druck auf ca. 230° dargestellt.

Die freie Säure bildet weisse Krystalle, das saure Natronsalz weisse, seidenglänzende Blättchen.

Sie dient zur Herstellung einiger sehr werthvoller Azofarbstoffe.

Dioxynaphtalinsulfosäure R[3]): 

,

wird nach D. R.-P. Nr. 57525 (Badische Anilin- u. Sodafabrik) durch Verschmelzen von β-Naphtoldisulfosäure R mit Alkalien bei 240 bis 280° dargestellt.

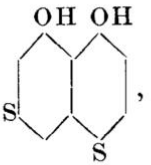
Das saure Natriumsalz krystallisirt in farblosen Blättchen. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blauviolett gefärbt.

---

[1]) Ber. (1883) **16**, 462. — [2]) Vergl. L. Paul, Zeitschr. angew. Chem. (1896), Heft 20. — [3]) Friedländer u. Zakrzewski, Ber. (1894) **27**, 761.

Durch Erhitzen der Säure mit Mineralsäuren unter Druck oder mit Alkalien auf ca. 300° wird 2.3-Dioxynaphtalin gebildet.

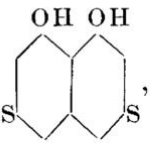
Die Säure dient zur Herstellung von Beizenfarbstoffen.

1.8-Dioxynaphtalin-4.6-disulfosäure: 

,

wird nach dem Engl. Pat. Nr. 1641 vom Jahre 1894 durch Verschmelzen von 1-Naphtol-4.6.8-trisulfosäure bei 170° dargestellt. Alkalische Lösungen der Säure fluoresciren blau. Eisenchlorid färbt die Lösungen der Salze grün.

Die Säure dient zur Darstellung von Azofarbstoffen.

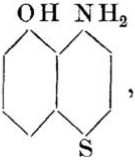
Chromotropsäure: 

,

wird nach D. R.-P. Nr. 67563 durch Verschmelzen von α-Naphtoltrisulfosäure dargestellt. Sie entsteht auch durch Erhitzen von 1-Naphtylamin-3-6-8-trisulfosäure, resp. Amidonaphtoldisulfosäure H (s. d.) mit Natronlauge (D. R.-P. Nr. 68721), oder durch Erhitzen von 1-8-Diamido-3-6-disulfosäure mit verdünnten Säuren oder Alkalien (D. R.-P. Nr. 69190, 75153).

Sie combinirt sich mit 1 und 2 Mol. Diazoverbindung zu Farbstoffen, welche mit Metallbeizen charakteristische Lacke liefern.

Amidonaphtolsulfosäuren.

1-8-Amidonaphtol-4-monosulfosäure: 

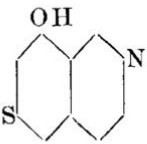
,

wird nach D. R.-P. Nr. 75317 durch Verschmelzen von α-Naphtylamindisulfosäure S (S. 214) mit Kali erhalten.

Darstellung. 1 Thl. α-naphtylamin-δ-disulfosaures Natrium wird mit 4 bis 5 Thln. Kali und 1 Thl. Wasser in offenen oder geschlossenen Gefässen bei 200° C. nicht übersteigender Temperatur so lange erhitzt, bis die Schmelze klar und dunnflussig geworden ist und eine mit Wasser verdünnte Probe die für die neue Saure charakteristische bläulichgrune Fluorescenz

zeigt. Die Schmelze wird hierauf in die doppelte Menge Wasser gedruckt und mit Salzsäure schwach angesauert. Die ausserst schwer lösliche Amidonaphtolsulfosaure krystallisirt bereits in der Warme fast quantitativ in langen Nadeln aus und kann direct zur Farbstofffabrikation verwendet werden.

Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, sehr schwer löslich in heissem Wasser, aus dem sie beim Abkühlen in langen Nadeln auskrystallisirt. Ihre alkalische Lösung zeigt eine intensiv bläulichgrüne Fluorescenz. Ammoniakalische Silberlösung wird von ihr leicht reducirt. Beim Verschmelzen mit Alkalien über 200° geht sie unter Abspaltung von Ammoniak in α_1-α_4-Dioxynaphtalin-α_3-monosulfosäure über.

2-8-Amidonaphtol-6-monosulfosäure:  ,

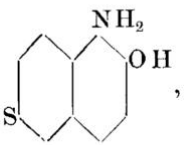
wird nach D. R.-P. Nr. 53076 durch Verschmelzen von β-Naphtylamin-γ-disulfosäure mit Aetznatron erhalten.

Nach dem Verfahren der P. A. C. Nr. 3063 werden 36 Thle. Amido-G-säure mit 30 Thln. Aetznatron und 36 Thln. Wasser im Druckkessel sechs Stunden auf 185° erhitzt.

Sie ist in Wasser sehr schwer löslich. Die Alkalisalze lösen sich leicht mit blauer Fluorescenz. Mit Eisenchlorid entsteht eine schmutzig bordeauxrothe, mit Chlorkalk eine dunkelrothbraune Färbung. Salpetrige Säure liefert eine gelbe Diazoverbindung.

Diazoverbindungen geben mit der Säure zwei Reihen verschiedener Monoazofarbstoffe, je nachdem die Combination sauer oder alkalisch vorgenommen wird. Die durch alkalische Combination erhaltenen Azofarbstoffe lassen sich auf der Faser diazotiren und mit Phenolen oder Aminen zu anders gefärbten Azofarbstoffen combiniren (entwickeln).

Zwei Molecüle einer Diazoverbindung lassen sich mit der Säure nicht vereinigen.

1-2-Amidonaphtol-6-sulfosäure:  ,

wird durch Reduction der aus Schäffer'scher Säure hergestellten Nitrosoverbindung dargestellt und bildet lange, weisse Nadeln.

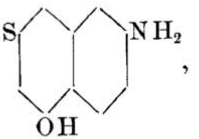
Das mit $2^1/_2 H_2O$ krystallisirende Natronsalz kommt als photographischer Entwickler unter dem Namen Eikonogen in den Handel (Andresen).

2.3-Amidonaphtol-6-sulfosäure R:

,

wird nach D. R.-P. Nr. 53076 (Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning) durch Verschmelzen der 2-Amido-3-6-disulfosäure R mit Alkalien bei ca. 240° dargestellt.

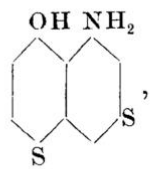
Die Säure ist in Wasser sehr schwer löslich. Die Lösungen der neutralen Salze fluoresciren violett. Eisenchlorid erzeugt eine dunkelblaue Färbung. Wird die Säure mit verdünnter Mineralsäure unter Druck auf 180 bis 200° erhitzt, so entsteht 2.3-Dioxynaphtalin.

2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure: 

,

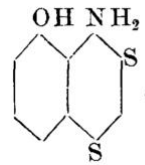
entsteht nach P.-A. B 14154 (versagt) durch Verschmelzen von 2-Amidonaphtalin-5.7-disulfosäure mit Alkalien bei ca. 180°.

Sie bildet ein hellgraues, krystallinisches, in Wasser wenig lösliches Pulver. Ihre Alkalisalze sind in Wasser mit blauer Fluorescenz löslich. Die Säure lässt sich mit Diazoverbindungen combiniren.

1.8-Amidonaphtoldisulfosäure B: 

,

des Farbwerkes Mühlheim wird durch Sulfuriren von 1.8-Amidonaphtol-3-sulfosäure (vgl. P.-A. F 8626) dargestellt. Sie dient zur Herstellung von substantiven primären Disazofarbstoffen. Beim Erhitzen mit Alkalien entsteht 1.8-Dioxynaphtalin-3.6-disulfosäure.

1.8-Amidonaphtol-2-4-disulfosäure 2S: 

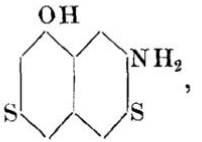
,

wird durch Verschmelzen der 1-Naphtylamin-2-4-8-trisulfosäure, resp. dessen Anhydrids (Naphtsultamdisulfosäure S) mit Alkalien bei ca. 180 bis 190° erhalten (D. R.-P. Nr. 80668, vgl. D. R.-P. Nr. 77703, 79566).

Das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz bildet weisse, verfilzte Nadeln. Verdünnte alkalische Lösungen fluoresciren grün.

Eisenchlorid erzeugt in der Lösung der sauren Salze eine blaue bis dunkelgrüne Färbung.

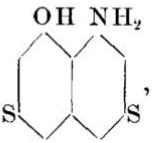
Die Säure lässt sich nur mit einem Molekül einer Diazoverbindung combiniren.

2-Amido-8-naphtol-3.6-disulfosäure 2R: 

,

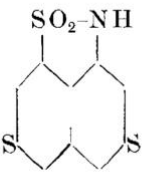
wird nach D. R.-P. Nr. 53023 durch Verschmelzen der 2-Naphtylamin-3.6.8-trisulfosäure (s. S. 216) mit Alkalien bei 200 bis 260° dargestellt. Die freie Säure und ihre Salze sind in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösungen der sauren Salze besitzen eine violettblaue Fluorescenz, welche durch Alkalien in Blaugrün umschlägt.

Die Säure dient zur Darstellung schwarzer Disazofarbstoffe (Columbiaschwarz).

1-8-Amidonaphtol-3-6-disulfosäure H: 

,

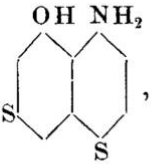
wird durch Einwirkung von Aetznatron bei 180° auf die 1-Naphtylamin-3-6-8-trisulfosäure (D. R.-P. Nr. 69722), resp. die aus ihr gebildete Naphtsultam-3-6-disulfosäure:



(D. R.-P. Nr. 80668) dargestellt. Sie kann auch nach D. R.-P. Nr. 67062 durch Erhitzen von Diamidonaphtalindisulfosäure (aus der α-Naphtalindisulfosäure) mit verdünnter Schwefelsäure auf 110 bis 120° erhalten werden.

Das saure Natriumsalz ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und bildet weisse, asbestartig verfilzte Nädelchen. Seine wässerige Lösung fluorescirt blauroth. Salpetrige Säure giebt eine in langen, gelben Nadeln krystallisirende Diazoverbindung, welche durch Alkalien violett gefärbt wird.

Die Säure liefert mit Diazoverbindungen zwei Reihen von Azofarbstoffen, je nachdem die Combination sauer oder alkalisch (resp. essigsauer) vorgenommen wird. Sie combinirt auch mit 2 Mol. einer Diazoverbindung.

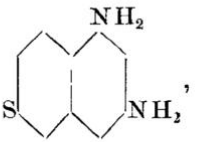
1-8-Amidonaphtol-4-6-disulfosäure K: 

,

wird durch Verschmelzen der 1-Amido-4.6.8-naphtalintrisulfosäure (P.-A. K11104, Engl. Pat. Nr. 515 vom Jahre 1894) mit Aetzalkalien dargestellt. Ihre Eigenschaften (vgl. D. R.-P. Nr. 80741) sind ähnlich der oben beschriebenen H-Säure.

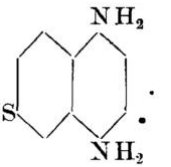
Naphtylendiaminsulfosäuren.

Von den zahlreichen bekannten Diamidonaphtalinmonosulfosäuren und Diamidonaphtalindisulfosäuren kommen technisch folgende in Betracht.

1.3-Diamidonaphtalin-6-sulfosäure: 

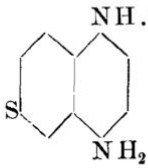
,

wird nach D. R.-P. Nr. 89061 durch Erhitzen von 1-Amidonaphtalin-3.6-disulfosäure oder 1-Naphtol-3.6-disulfosäure mit Ammoniak bei 160 bis 180° dargestellt. Die Reaction geht sehr glatt. Die Säure, welche zur Herstellung von substantiven Farbstoffen dient, bildet in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter lösliche Nadeln.

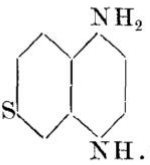
1.4-Diamidonaphtalin-6-monosulfosäure: 

.

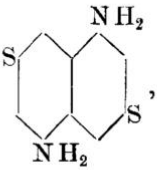
Diese Verbindung ist nur in Form ihrer Acetylverbindungen:



und



(in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln) bekannt, welche entstehen, wenn man nach D. R.-P. Nr. 74177 die 1.6- resp. die 1.7-Naphtylaminsulfosäure (siehe S. 204 und 205) acetylirt, nitrirt und dann reducirt.

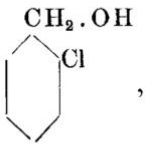
1.5-Naphtylendiamin-3-7-disulfosäure:  ,

wird nach D. R.-P. Nr. 61174 durch Nitriren von 3.7-Naphtalindisulfosäure und Reduction der erhaltenen Dinitronaphtalindisulfosäure dargestellt.

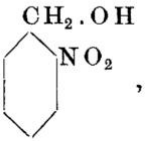
Sie bildet farblose, in Wasser fast unlösliche Krystallblättchen. Die mit salpetriger Säure hergestellte Tetrazoverbindung ist in Wasser unlöslich. Sie combinirt sich mit Diazoverbindungen.

Wird viel als Ausgangsmaterial für Azofarbstoffe benutzt (Diamingoldgelb nach P.-A. C 3641, Naphtylenviolett nach D. R.-P. Nr. 62075).

Alkohole.

o-Chlorbenzylalkohol:  ,

wird nach dem Engl. P. Nr. 11259 vom Jahre 1898 als Nebenproduct bei der Herstellung von *o*-Nitrobenzylalkohol nach D. R.-P. Nr. 104306 gewonnen und bildet bei 72° schmelzende Krystalle. Er geht durch Oxydation in *o*-Chlorbenzaldehyd über.

o-Nitrobenzylalkohol:  ,

wird aus *o*-Nitrobenzylchlorid direct durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium am Rückflusskühler oder durch Ueberführung in Ester des Nitrobenzylalkohols (durch Kochen mit essigsaurem oder benzoësaurem Natrium) und Zerlegung dieser Ester mit Schwefelsäure oder Alkalien erhalten.

Darstellung. Nach Soderbaum und Widmann[1]) werden 10 g *o*-Nitrobenzylchlorid, 8 g entwässerter Pottasche und 150 ccm Wasser vier Stunden am Rückflusskuhler gekocht. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit von nadelformig auskrystallisirtem *o*-Nitrobenzylalkohol, welcher abfiltrirt und aus kochendem Benzol umkrystallisirt wird.

[1]) Ber. (1892) **25**, 3290.