

**Aus dem Laboratorium für Farbenchemie und
Färberei-Technik der Technischen Hochschule zu
Dresden.**

**Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische
Amido- und Hydroxylverbindungen.**

Auszug aus der Habilitationsschrift;

von

Hans Th. Bucherer.

1. Mitteilung.

Theoretisches.

Die Industrie der Teerfarbstoffe und ihrer Zwischenprodukte hatte, abgesehen von gelegentlichen Verwendungen, von den spezifischen Eigenschaften der schwefligen Säure bis vor wenigen Jahren nur in sehr beschränktem Umfange Nutzen zu ziehen gewußt, obwohl es in dieser Beziehung an vereinzelt Bemühungen nicht gefehlt hat. Zunächst mußte die ausgesprochene Neigung der schwefligen Säure und ihrer Salze, durch Aufnahme eines weiteren Atoms Sauerstoff in Schwefelsäure bezw. deren Derivate überzugehen, zu der Frage Veranlassung geben, ob nicht die reduzierenden Eigenschaften dieser Verbindungen eine technische Verwertung zuließen. Obwohl eine offenbar auf Grund dieser Erwägungen von Piria aufgefundene Reaktion in mehr als einer Hinsicht zu sehr bemerkenswerten Ergebnissen geführt hatte, scheint die Aufmerksamkeit sowohl der wissenschaftlichen wie der technischen Kreise damaliger Zeit durch andere Fragen zu sehr beansprucht worden zu sein, um den dabei ans Licht geförderten Tatsachen das Interesse entgegenzubringen, das sie verdienten. Die Anordnung, wie sie Piria¹⁾ seinen Versuchen gab, bestand darin, daß er Ammonsulfit auf die warme, wäßrig-alkoholische Lösung von α -Nitronaphtalin, $C_{10}H_7.NO_2$, zur Einwirkung brachte, wobei

¹⁾ Ann. Chem. 78, 31 ff.

er durch zeitweilige Hinzufügung von kohlensaurem Ammoniak für das Bestehenbleiben einer neutralen Reaktion Sorge trug. Erhalten wurden als Hauptprodukte einerseits „Naphthionsäure“ und andererseits „Thionaphtamsäure“. Dieses Ergebnis, durch welches die von Piria mit dem Namen Naphthionsäure belegte 1,4-Naphtylaminsulfosäure überhaupt erst bekannt wurde, war in hohem Grade überraschend, weil der gleichzeitige Verlauf zweier Prozesse, einer Reduktion und daneben die Einführung einer Sulfogruppe in den Naphtalin-kern vermittelt eines Schwefligsäure-Derivates und dazu noch in (alkoholisch-)wässriger Lösung statt durch die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure, bei dem damaligen Stande der Kenntnisse völlig unerwartet war. Erst viele Jahre nachher gelangte in dem D. P. Nr. 92082 bezw. in der ihm entsprechenden Anmeldung die Tatsache zum Ausdruck, daß eine Abänderung der Bedingungen, z. B. der Ersatz des alkoholisch-wässrigen Ammonsulfit's durch wässrige Bisulfitlösungen, z. B. Natriumbisulfit, auch von einem abweichenden Verlauf der Reaktion begleitet ist, indem an Stelle des Gemisches von Naphthionsäure und Thionaphtamsäure, event. auch α -Naphtylamin, vorwiegend eine als α -Naphtylamin-2,4-Disulfosäure angesehene, leicht lösliche Verbindung entsteht. Eine in dem eben angeführten Patente nur beiläufig gemachte Bemerkung über die durch gewisse Umstände bedingte Entstehung eines Nebenproduktes, nämlich der 1,4-Naphtolsulfosäure, $\text{OH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{SO}_3\text{H}$, ist von besonderem Interesse, wenn auch der Sachverhalt nicht richtig erkannt wurde. Außer dem α -Nitronaphtalin ist auch eine Disulfosäure desselben und zwar die 1,6,8-Nitronaphtalindisulfosäure bezüglich ihres Verhaltens gegen wässrige Sulfitlösungen in den Kreis der Untersuchung gezogen worden und zwar entsteht aus derselben dabei nach wohl kaum zutreffenden Angaben des D. P. Nr. 76438 (Fischesser & Co.) die 1,3,6,8-Naphtylamintrisulfosäure.

Ein weiteres Patent¹⁾ der Firma Fischesser & Co. hat die Einwirkung wässriger Sulfitlösungen auf die beiden technisch am leichtesten zugänglichen Dinitronaphtaline, das 1,5- und das 1,8-Dinitronaphtalin, zum Gegenstand, aus denen nach An-

¹⁾ D. P. Nr. 79577.

gaben des Patentes die 1,5-Naphtylendiamindisulfosäure und die 1,8-Naphtylendiamintrisulfosäure, deren Konstitution jedoch noch unbekannt ist, hervorgehen sollen. Die Ausbeuten an einheitlichen Produkten lassen ebenso wie auch bei dem Verfahren des Höchster Patentes außerordentlich viel zu wünschen übrig. Die Reaktion verläuft anscheinend durchaus nicht glatt. Dies gilt insbesondere auch für den Fall des 1,8-Dinitronaphtalins. Doch führte gerade hier die etwas eingehendere Beschäftigung mit den Reaktionsprodukten zu einer in ihren Folgen wichtigen Beobachtung. Obwohl an sich unscheinbar, gab sie den Anstoß zu einer Reihe von Versuchen und wurde der Ausgangspunkt für die Auffindung mehrerer wissenschaftlich wie technisch interessanter Tatsachen.

I. Einwirkung von Bisulfiten auf aromatische Amidverbindungen.

Bei der Untersuchung der angesäuerten und, durch Aufkochen, von schwefliger Säure befreiten Reaktionsflüssigkeit, die nach der Einwirkung von Bisulfit auf 1,8-Dinitronaphtalin gemäß dem Fischesserschen Patente erhalten worden war, ergaben sich Anzeichen dafür, daß der im Produkt enthaltene Schwefel nicht ausschließlich in der wenig reaktionsfähigen Form einer Sulfogruppe vorhanden sein könne; es erschien daher nicht ohne Interesse festzustellen, ob schwefligsaure Salze noch zu anderen als den bisher bekannten reduzierenden und sulfurierenden Wirkungen befähigt sind, etwa zur Bildung solcher Komplexe, in denen der Schwefel in einer lockeren Bindung mit dem organischen Radikal auftritt. Es lag nahe, bei der experimentellen Prüfung dieser Frage sich durch Auswahl einer möglichst einfachen und genau charakterisierten Substanz die Erkenntnis etwaiger chemischer Veränderungen zu erleichtern. So wurde der erste Versuch mit der bereits oben erwähnten Naphthionsäure (1,4-Naphtylaminsulfosäure) angestellt. Derselbe ließ keinen Zweifel darüber, daß die Vermutung bezüglich der über das bisher angenommene Maß hinausreichenden Reaktionsfähigkeit der schwefligsauren Salze nicht unberechtigt war. Nachdem nämlich das Naphthionat (Na-Salz der Naphthionsäure) mit einem großen Überschuß von Bisulfitlösung einige Stunden am Rückflußkühler

gekocht und alsdann behufs Entfernung des überschüssigen, bei der Farbstoffbildung störenden Bisulfits mit Salzsäure versetzt worden war, gab sich eine wesentliche Änderung des Ausgangsmaterials schon dadurch zu erkennen, daß in der angesäuerten Flüssigkeit keine Ausscheidung der bekanntlich sehr schwer löslichen Naphthionsäure — 1 Teil derselben löst sich in ca. 4000 Teilen kalten Wassers — stattfand, sondern alles in Lösung blieb. Einen weiteren Anhalt über die durch das Kochen mit Bisulfit bewirkte Änderung gewährte die in bekannter Weise vorgenommene Farbstoffbildung mittels p-Nitrodiazobenzol, welche die Gewißheit brachte, daß an Stelle der angewandten 1,4-Naphtylaminsulfosäure die entsprechende 1,4-Naphtolsulfosäure entstanden war. An sich stellt ja diese Tatsache, die Abspaltung von Ammoniak unter gleichzeitigem Ersatz von Amid durch Hydroxyl keine durchaus neue Beobachtung vor, ganz abgesehen von der oben erwähnten, in dem Höchster Patent enthaltenen Bemerkung über diesen Punkt. Denn es war schon vorher wohlbekannt, daß unter gewissen Umständen die Überführung einer Naphtylaminsulfosäure in die entsprechende Naphtolsulfosäure unter Abspaltung von Ammoniak bewirkt werden könne; und auch in der Technik war von dieser Möglichkeit, wenn auch in beschränktem Umfange, schon lange Gebrauch gemacht worden. Aber gerade gegenüber der Naphthionsäure hatte dieses Verfahren, welches im allgemeinen in der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren bei Temperaturen über 100° besteht und, besonders soweit es sich um Mono-amidoverbindungen handelt, überhaupt nicht durch besonders glatten und leichten Verlauf ausgezeichnet ist, vollkommen versagt. Um so auffälliger mußte es daher erscheinen, daß eine im Vergleich zu den Mineralsäuren als schwach zu bezeichnende Säure sich zu Wirkungen befähigt erwies, die jenen versagt geblieben sind. Vor allem aber geht in theoretischer Beziehung aus dieser Tatsache hervor, wie verfehlt es gewesen wäre, aus dem Umstande, daß aus der Naphthionsäure unter der Einwirkung von z. B. Schwefelsäure selbst bei höherer Temperatur die Amidogruppe nicht abgespalten wird, auf eine ganz besondere, absolute Festigkeit der Kohlenstoff-Stickstoffbindung schließen zu wollen, da die Leichtigkeit, mit der diese Bindung schon bei Wasserbad-

temperatur, wie sich in der Folge herausstellte, gelöst werden kann, das gerade Gegenteil vor Augen führt. Allerdings ist der Weg, auf dem die Wirkung schwefligsaurer Salze zu Stande kommt, ein ganz außergewöhnlicher, der ein Analogon in der Wirkungsweise der verdünnten Mineralsäuren bezw. ihrer sauren Salze nicht findet. Der Erkenntnis desselben gelang es erst näherzukommen, nachdem eine quantitative Bestimmung der Ausbeute ersehen ließ, daß nur etwa 15% der Naphthionsäure sich in 1,4-Naphtolsulfosäure umgewandelt hatten, während die verbleibenden 85% des Ausgangsmaterials anscheinend gleichsam verschwunden, d. h. durch die übliche Titration mit einer Diazolösung nicht mehr zu ermitteln waren.

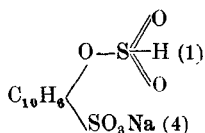
Es lag somit auf der Hand, daß unter der Einwirkung von Bisulfit der bei weitem größte Teil der Naphthionsäure in eine kombinationsunfähige Substanz übergegangen war. Welcher Art dieselbe war, darüber konnte jedoch nicht einmal eine Vermutung aufgestellt werden. Eine Aufklärung des Sachverhalts wurde ermöglicht durch die Erfahrungen, die bei der Behandlung des angesäuerten und von schwefliger Säure befreiten Reaktionsgemisches mit Alkali gemacht wurden. Zunächst wurde dadurch, was ja auch im Hinblick auf die aufgefundenen Naphtolsulfosäure zu erwarten stand, eine reichliche Entwicklung von Ammoniak veranlaßt. Nachdem dieses durch Erwärmen vertrieben worden war, sollte der bei der Kombination mit Diazolösung störende Überschuß an Alkali durch Zusatz von Säure wieder abgestumpft werden. Dabei wurde nun zufällig die unerwartete Beobachtung gemacht, daß die so erhaltene Lösung, obwohl vorher durch längeres Kochen derselben bei mineralisaurer Reaktion (Congo-Papier!) die schweflige Säure vollkommen bis auf den letzten Rest ausgetrieben worden war, nunmehr nach dem Behandeln mit Alkali wieder sehr reichliche Mengen der letzteren aufwies, die sich sowohl durch den Geruch, als auch bei der Kombination mit Diazolösung, durch die bekannten störenden Nebenreaktionen zu erkennen gab. Nachdem durch eine quantitative Bestimmung nachgewiesen werden konnte, daß die vorher an kombinationsfähiger Substanz fehlenden 85% sich nunmehr bis auf einen geringen Rest gleichfalls in Form von 1,4-

Naphtolsulfosäure vorhanden, konnte es keinem Zweifel mehr unterliegen, daß man es vorher mit einem Zwischenprodukte zu tun hatte, welches den Übergang der Naphtylamin- in die Naphtolsulfosäure zu vermitteln im Stande ist. Auf Grund der durch zahlreiche Erfahrungen bestätigten Regel, daß bei den Phenolen, Naphtolen usw. der Ersatz des Hydroxyl-Wasserstoffs durch einen Säurerest — z. B. $C_6H_5.OH$ und $C_6H_5.O.SO_3H$; $C_{10}H_7.OH$ und $C_{10}H_7.O.CO.CH_3$ — den Verlust der Kombinationsfähigkeit zur Folge hat, erscheint es erlaubt, anzunehmen, daß ein analog konstituierter Körper auch in dem Einwirkungsprodukt des Bisulfits auf Naphthionsäure vorliegt. Durch später noch zu erörternde Tatsachen konnten weitere Gründe für die Auffassung dieses Zwischenproduktes als eines Schwefligsäure-Esters der 1,4-Naphtolsulfosäure erbracht werden. Aliphatische Ester anorganischer Säuren sind seit vielen Jahren bekannt; einzelne von ihnen spielen sogar eine hervorragende Rolle in der Technik, so z. B. die Äther-Schwefelsäuren in der Äther-Fabrikation, die Salpetersäureester vor allem in der Sprengstoffindustrie. Viel weniger erforscht sind jedoch die aromatischen Ester anorganischer Säuren. Zwar sind durch die Arbeiten Baumanns die sog. Phenol-Schwefelsäuren bekannt geworden; es sind ferner die Phosphorsäure- und Phosphorigsäure-Ester gerade in letzter Zeit einer ziemlich eingehenden Untersuchung unterzogen worden, und es haben insbesondere die Borsäure-Ester für die Darstellung einer besonderen Gruppe von organischen Farbstoffen Bedeutung erlangt. Bei den Versuchen über die Konstitution der schwefligen Säure haben die aliphatischen Ester derselben eine Zeitlang eine nicht unwesentliche Rolle gespielt. Auch wurde durch ein von E. Szarvasy¹⁾ aufgefundenes Verfahren dem bereits für die Darstellung von Dialkylestern der symmetrischen Schwefligen Säure von der allgemeinen Formel $RO.SO.OR$ bekannten ein neues für die Gewinnung von asymmetrischen Monoalkyl-Estern hinzugefügt. Der Anwendbarkeit desselben sind jedoch außerordentlich enge Grenzen gezogen. Denn wie Liebknecht und Rosenheim²⁾

¹⁾ Ber. 30, 1837 f.

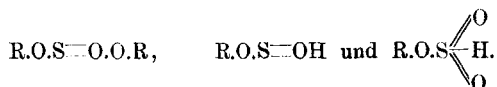
²⁾ Ber. 31, 405 ff.

in einer Abhandlung über alkylschweflige Säure Salze zeigten, versagte die für die Darstellung des Methyl- und Äthyl-Derivates brauchbare Methode schon beim Propylalkohol und führte bei ihrer Ausdehnung auf den Amylalkohol und das Phenol zu denselben verneinenden Ergebnissen. Um so gewagter mag es daher erscheinen, besonders in Anbetracht der außerordentlich großen Unbeständigkeit schon der methyl- und äthylschwefligsauren Salze gegen Wasser, in dem Einwirkungsprodukt wäßriger Bisulfit-Lösungen auf Naphthionsäure einen den alkylschwefligsauren Salzen analog konstituierten Körper, also eine Verbindung etwa von der Formel



erblicken zu wollen.

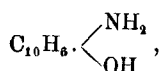
Nimmt man wegen der verhältnismäßig leichten Spaltbarkeit durch Alkalien und noch einiger anderer, später zu erwähnenden Tatsachen zunächst als ziemlich sicher an, daß man es bei dem fraglichen Zwischenprodukte mit einem wirklichen Ester der Schwefligen Säure zu tun hat, d. h. mit einem solchen Derivat der hier die Rolle des Alkyls spielenden 1,4-Naphtolsulfosäure, in welchem die Verbindung zwischen Kohlenstoff und Schwefel, im Gegensatz zu den Sulfosäuren, erst durch die Vermittelung eines extraradikalen Sauerstoffatoms zustande kommt, so sind, wenn man das Radikal der 1,4-Naphtolsulfosäure, $\text{SO}_3\text{Na}-\text{C}_{10}\text{H}_6-$, mit R bezeichnet, bezüglich der Konstitution vornehmlich 3 Formeln in Betracht zu ziehen:



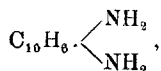
Die erste dieser Formeln besitzt wenig Wahrscheinlichkeit und ebenso auch die zweite, deshalb weil ein Übergang vom 6-wertigen in den 4-wertigen Schwefel unter den eingehaltenen Bedingungen kaum anzunehmen ist. Gegen die erste Formel, in der 2 Mol. Naphtolsulfosäure an 1 Mol. Schweflige Säure gebunden erscheinen, spricht auch das Ergebnis einer aller-

dings nicht mit dem sehr leicht löslichen 1,4-Naphtolsulfosäurederivat, sondern mit einem nach analogem Verfahren erhaltenen Ester ausgeführten Schwefelbestimmung (s. S. 59), die deutlich erkennen läßt, daß das molekulare Verhältnis von Schwefliger Säure zur aromatischen Hydroxylverbindung, wenigstens in jenem Falle, 1:1 ist.

Bei der Untersuchung der Frage, ob das eben geschilderte eigentümliche Verhalten wäßriger Bisulfitlösungen auf die Naphthionsäure beschränkt ist, oder ob es sich um eine Reaktion von allgemeinerer Gültigkeit handelt, zeigte es sich, daß, wenn auch nicht ohne alle Ausnahmen, so doch die meisten der Naphtylaminderivate, sowohl der α - wie der β -Reihe, ein ganz analoges Verhalten aufweisen wie die Naphthionsäure, daß sie also befähigt sind, bei der Behandlung mit wäßrigen Bisulfitlösungen neben untergeordneten Mengen der entsprechenden Naphtolderivate neue, kombinationsunfähige Substanzen zu liefern, die aus den früher erörterten Gründen als Naphtolsulfosäure-Schwefligsäureester anzusehen sind. Ein besonderes Interesse bot nach diesen Ergebnissen die experimentelle Behandlung der Frage, wie sich solche Abkömmlinge der beiden Naphtylamine gegen Bisulfite verhalten würden, die außer der einen Amidogruppe noch eine Hydroxyl- oder noch eine zweite Amidogruppe enthalten, also die Amidonaphtole,



und die Naphtylendiamine,

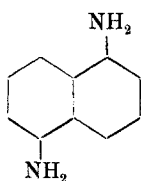


bezw. ihre Sulfosäuren.

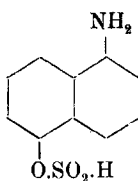
Bezüglich der Amidonaphtole und ihrer Sulfosäuren ergaben nun die Untersuchungen, daß ein Teil in normaler Weise reagiert und demgemäß Schwefligsäureester der allgemeinen Formel $\text{OH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{H}$ liefert, daß ein anderer Teil dagegen einer anderen Reaktion folgt, die zu schildern einem späteren Abschnitt vorbehalten bleiben möge. Nicht weniger bemerkenswert waren die Ergebnisse, welche die Prü-

fung der Verhältnisse bei den Naphtylendiaminen zu Tage förderte.

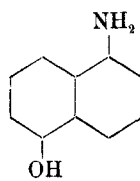
Man konnte, im Hinblick auf die beiden Amidogruppen, bei ihnen hauptsächlich zwei Möglichkeiten ins Auge fassen: entweder die Einwirkung der Bisulfite erstreckt sich gleichmäßig auf beide Amidogruppen, und es entstehen Körper von der allgemeinen Formel $\text{H} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{H}$, oder aber die Reaktion bleibt bei einer der Amidogruppen stehen und gibt zur Bildung von Amidonaphtol-Schwefelsäureestern der allgemeinen Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{H}$ Veranlassung. Die Versuche haben nun in dem Sinne entschieden, daß im allgemeinen der an zweiter Stelle erwähnte Fall eintritt, wobei jedoch zu bemerken ist, daß nur ausnahmsweise die Reaktion ganz einheitlich in dieser Richtung verläuft, während sich in den meisten Fällen eine Nebenreaktion bemerkbar macht, die die Entstehung untergeordneter Mengen der schon oben erwähnten Dioxynaphtalin-Schwefligsäureester zur Folge hat. Ihr Auftreten ist wohl darauf zurückzuführen, daß die zunächst entstehenden Schwefligsäureester der Amidonaphtole, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{H}$, eine hydrolytische Spaltung in Schweflige Säure und freie Amidonaphtole erleiden, wodurch die letzteren, wie oben allgemein für die Amidonaphtole angegeben, der Einwirkung der Bisulfite von neuem zugänglich werden und die entsprechenden Dioxynaphtalin-Schwefligsäureester liefern. Ein Beispiel möge den Tatsachen zur Erläuterung dienen. Als solches sei das 1,5-Naphtylendiamin (I) gewählt. Behandelt man dasselbe mit Bisulfit, so entsteht der Schwefligsäureester des 1,5-Amidonaphtols (II). Derselbe erleidet in einem geringen Betrage eine hydrolytische Spaltung. Die dadurch frei gewordenen Anteile des 1,5-Amidonaphtols (III) unterliegen nun sofort den weiteren Angriffen des Bisulfits und liefern 1,5-Dioxynaphtalin-Schwefligsäureester (IV). Da nun dieser, ebensowenig wie der in weit überwiegendem Maße vorhandene 1,5-Amidonaphtol-Schwefligsäureester, unter den obwaltenden Bedingungen vollkommen beständig ist, so setzt sich das Reaktionsprodukt aus den folgenden vier Körpern zusammen: 1. dem 1,5-Amidonaphtol-Schwefligsäureester (II), 2. dem 1,5-Amidonaphtol (III), 3. dem 1,5-Dioxynaphtalin-Schwefligsäureester (IV) und 4. dem 1,5-Dioxynaphtalin (V).



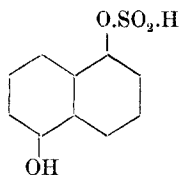
I.



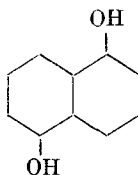
II.



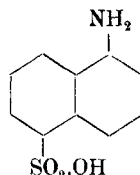
III.



IV.



V.



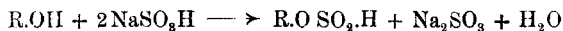
VI.

Auf welche inneren Ursachen es zurückzuführen ist, daß nur die freien Amidonaphtole mit Bisulfiten in der angegebenen Weise zu reagieren vermögen, während sie in Form ihrer Ester, sofern natürlich nicht eine nachträgliche Spaltung eintritt, Bisulfiten gegenüber reaktionsunfähig sind, bedarf noch der Aufklärung. Das Verhalten der Amidonaphtol-Schwefligsäureester erscheint um so auffälliger, wenn man die außerordentliche Reaktionsfähigkeit der isomeren Naphtylaminsulfosäuren, in unserem Fall, um bei dem gewählten Beispiel zu bleiben, der 1,5-Naphtylaminsulfosäure (VI) in Betracht zieht, welche letztere sich der Naphthionsäure anschließend mit Leichtigkeit den Übergang in den 1,5-Naphtolsulfosäure-Schwefligsäureester, $\text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{H}$, unter Abspaltung der Amidogruppe, zu bewerkstelligen im Stande ist. Mit großer Deutlichkeit läßt sich schon hieraus der ganz wesentliche Einfluß erkennen, den substituierende Gruppen auf den Reaktionsverlauf bei der Einwirkung schwefligsaurer Salze auszuüben befähigt sind. Inwiefern insbesondere die Stellung der Sulfogruppen für den Verlauf der Sulfitreaktionen von maßgebender Bedeutung ist, wird in einem der nachfolgenden Abschnitte noch ausführlicher erörtert werden. Etwas abweichend, aber im wesentlichen analog dem 1,5-Naphtyldiamin, verhält sich das 1,8-Naphtyldiamin, welches, mit Bisulfit behandelt, demnach den 1,8-Amidonaphtol Schwefligsäureester liefert. Da dieser aber, im Gegensatz zum iso-

meren 1,5-Amidonaphtolester, einer hydrolytischen Spaltung, wenigstens in merklichem Maße, nicht unterworfen ist, eine Erscheinung, die den besonderen, festigenden Wirkungen der peri-Stellung zugeschrieben werden darf, so gelangt die Reaktion an diesem Punkte, nach der Umwandlung des sämtlichen Diamins, zu einem Stillstand, wodurch der einheitliche Verlauf des Esterifizierungsprozesses bedingt ist. Infolge dieses Umstandes wurde die Reindarstellung eines solchen Schwefligsäureesters, deren Gewinnung in einer, für die Analyse geeigneten Form wegen ihrer außerordentlichen Löslichkeit in Wasser im allgemeinen nicht ohne Schwierigkeit zu bewerkstelligen ist, wesentlich erleichtert. Eine Schwefelbestimmung¹⁾, die vor allem Interesse bot, lieferte ein Ergebnis, durch welches die Vermutungen über die Konstitution dieser eigenartigen Körperklasse, vor allem über das molekulare Verhältnis von Schwefliger Säure zur Hydroxylverbindung (s. S. 56) eine neue Stütze erhielten. Für $\text{NH}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}\cdot\text{SO}_2\text{H}$ berechnet sich S: 14,35 %, gefunden: 14,1 %.

II. Darstellung von Schwefligsäureestern aus Hydroxylverbindungen.

Waren die aus den Amidoverbindungen unter der Einwirkung von Bisulfiten entstehenden und selbst in heißem Wasser auffallend beständigen Verbindungen tatsächlich Ester der Schwefligen Säure, etwa von der allgemeinen Formel $\text{R}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{H}$, also ohne Stickstoffgehalt, so durfte erwartet werden, daß man in Verwirklichung der allgemeinen Gleichung:

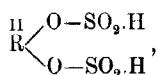


zu identischen Produkten gelangt, wenn man, statt von den Amido-, unmittelbar von den entsprechenden Hydroxylverbindungen ausgehend, diese der Behandlung mit Bisulfiten unterwirft. Die experimentelle Prüfung dieser Vermutung an einer Reihe von Beispielen, als deren erstes die 1,4-Naphtolsulfosäure den schon aus den frühesten Versuchen mit Naphthionsäure bekannten 1,4-Naphtolsulfosäure-Schwefligsäureester lieferte, brachte alsbald auch die Bestätigung ihrer Richtigkeit.

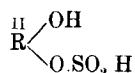
¹⁾ Ausgeführt von Herrn Dr. Fink.

Während nun die oben aufgestellte allgemeine Gleichung bei ihrer Anwendung auf einfache Naphtole zu erläuternden Bemerkungen zunächst keinen Anlaß bietet, verhält es sich in dieser Beziehung etwas anders, sobald Dioxynaphtaline und Amidonaphtole in Frage kommen.

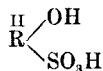
Was die Dioxynaphtaline anbelangt, so macht sich bei der Einwirkung von Bisulfiten auch hier eine Erscheinung bemerkbar, auf die schon früher hingewiesen wurde: ein Widerstreben gegen die Bildung von sekundären Estern der allgemeinen Formel



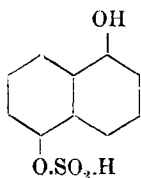
wodurch ja auch die Reaktionsunfähigkeit der Amidonaphtol-Schwefligsäureester gegenüber Bisulfiten, die andernfalls zu Verbindungen eben dieses Typus führen müßte, eine allerdings nur äußerliche Erklärung findet. Die Dioxynaphtaline gehen also in die primären Schwefligsäureester



über; diese letzteren besitzen demnach noch eine freie Hydroxylgruppe, und aus diesem Grunde eine, wenn auch auffallender Weise erheblich abgeschwächte, Kombinationsfähigkeit gegenüber Diazoverbindungen, wodurch sie sich einerseits von den kombinationsunfähigen Estern der einwertigen Hydroxylverbindungen, $\text{R}^{\text{I}}\text{O-SO}_2\text{H}$, unterscheiden, andererseits aber auch von ihren Isomeren, den Naphtolsulfosäuren

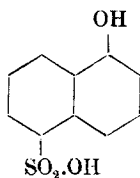


die im allgemeinen bekanntlich ein normales Kombinationsvermögen aufweisen:



I

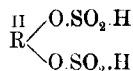
I kombiniert schwer



II

II kombiniert leicht.

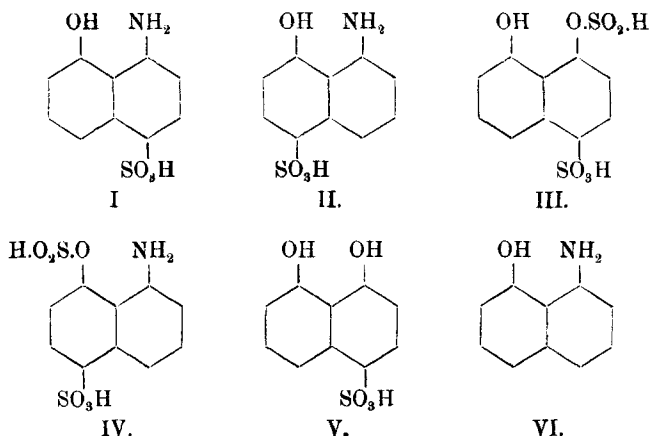
Bezüglich der Einwirkung schwefligsaurer Salze auf Amidonaphtole wurde schon bei einer früheren Gelegenheit mitgeteilt, daß dieselbe zwar in der Regel den Ersatz der Amidodurch die Schwefligsäureestergruppe zur Folge hat (NH_2 durch $\text{O.SO}_2\text{H}$), daß aber in einzelnen Fällen auch ein abweichender Reaktionsverlauf festgestellt werden konnte. Nach den inzwischen mitgeteilten Erfahrungen über die Einwirkung von Bisulfiten auf Hydroxylgruppen wird dies weniger auffallend erscheinen. Erwägt man die verschiedenen Möglichkeiten, die bei der Behandlung eines Amidonaphtols mit Bisulfit hauptsächlich in Betracht kommen, so besteht die erste in einer Einwirkung auf die Amidogruppe, d. h. in einer Abspaltung von Ammoniak unter gleichzeitiger Esterbildung, die zweite in einer Einwirkung auf die Hydroxylgruppe, die dritte endlich in einer Einwirkung auf beide, die Amido- und Hydroxylgruppe, gleichzeitig. Da aber durch das Eintreten des letzteren Falles die Entstehung eines sekundären Esters



bedingt wäre, so scheidet nach dem bereits oben Gesagten diese Möglichkeit wieder aus, und es beschränkt sich die Wahl auf die beiden erst erwähnten Fälle.

Während nun beim 1,5-Amidonaphtol z. B. der tatsächliche Verlauf sich im Sinne der erstgenannten Möglichkeit gestaltet, liegt bei Verwendung des isomeren 1,8-Amidonaphtols die Sache gerade umgekehrt, indem aus der Wechselwirkung zwischen 1,8-Amidonaphtol und Bisulfit als Hauptprodukt der 1,8-Amidonaphtol-Schwefligsäureester hervorgeht und der Schwefligsäureester des 1,8-Dioxynaphtalins nur in ganz untergeordneter Menge auftritt. Am meisten überraschten, was die Einwirkung von Bisulfiten anbelangt, die Verhältnisse bei den zwei isomeren α -Sulfosäuren des 1,8-Amidonaphtols, der 1,8,4- und der 1,8,5-Amidonaphtolsulfosäure (I) und (II). Obgleich, wie man sieht, diese beiden Sulfosäuren bezüglich ihrer Konstitution die weitgehendste Ähnlichkeit aufweisen, unterscheiden sie sich in ihrem Verhalten gegen Bisulfit in sehr charakteristischer Weise: Die 1,8,4-Säure (I) schließt sich dem 1,5-Amidonaphtol an, spaltet

mit Leichtigkeit Ammoniak ab und liefert unter gleichzeitiger Veresterung einen Schwefligsäureester der 1,8,4(=5) Dioxynaphtalinsulfosäure (III); die 1,8,5-Säure (II) dagegen folgt in ihrem Verhalten ihrer Muttersubstanz, dem 1,8-Amidonaphtol (VI), und bildet, abgesehen von einer geringfügigen, mit Abspaltung von Ammoniak verbundenen Nebenreaktion, in ganz überwiegender Menge den 1,8,5-Amidonaphtolsulfosäure-Schwefligsäureester (IV), aus dem, durch Behandeln mit Alkali, sie leicht regeneriert werden kann. Da die erwähnten beiden Amidonaphtolsulfosäuren bezüglich ihres Verhaltens in verdünnten Alkalischmelzen einen wesentlichen Unterschied nicht aufweisen, insofern als sie unter solchen Umständen beide

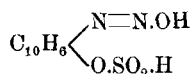


die nämliche 1,8,4(=5) Dioxynaphtalinsulfosäure (V) liefern, so ergibt sich aus den angeführten Tatsachen der eigentümliche, bestimmende Einfluß, den die Stellung der Sulfogruppen gerade bei den Sulfitreaktionen auszuüben imstande ist. In diesem Punkte unterscheidet sich die Einwirkung der Bisulfite auf Naphtylamine von der der Nitrite, die gleichfalls schon lange zur Überführung von Amido- in Hydroxylgruppen technisch vielfach benutzt worden ist, wobei, wie bekannt, als Zwischenkörper die Diazoverbindungen eine Rolle spielen. Eine wesentliche Beschränkung und Beeinflussung durch die Stellung der Sulfogruppen ist dabei nicht in die Erscheinung getreten, wenigstens bei weitem nicht in dem Maße, wie dies

später bei der Einwirkung von Sulfiten auf Naphtylamin- und Naphtolsulfosäuren gezeigt werden soll.

Die auffälligste Veränderung, welche die der Einwirkung der Bisulfite unterworfenen Verbindungen nach ihrer Überführung in die entsprechenden Schwefligsäureester aufweisen, ist ihre Leichtlöslichkeit in Wasser, die nicht nur bei Anwendung von Sulfosäuren zu bemerken ist, wo sie weniger auffallend wäre, sondern auch in den Fällen, in denen es sich um nicht sulfurierte Naphtylamin- und Naphtolderivate als Ausgangsprodukte handelt. Dabei läßt sich in mehr als einem Falle die interessante Beobachtung machen, daß die Esterifizierung mittels der Bisulfite in ihrer Wirkung auf die Wasserlöslichkeit der entstehenden Produkte der Sulfurierung bei weitem überlegen ist. Während z. B. der 1,8-Amidonaphtol-Schwefligsäureester, $\text{NH}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{H}$, als eine in Wasser leicht lösliche Substanz bezeichnet werden kann, ist die 1,8,5-Amidonaphtolsulfosäure, ebenso wie die isomere 1,8,4-Säure, durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser bekannt; in den Schwefligsäureester übergeführt (s. o. Formel IV), wird aber auch sie so außerordentlich leicht löslich in Wasser, daß eine Gewinnung dieses 1,8,5-Amidonaphtolsulfosäure-Schwefligsäureesters in fester Form bisher nur durch Eindampfen bewirkt werden konnte. Die verhältnismäßige Beständigkeit, deren sich diese Schwefligsäureester in wäßriger Lösung und gegenüber verdünnten Säuren, selbst beim Erhitzen, erfreuen, steht im Gegensatz zu der großen Zersetzlichkeit der methyl- und äthylschwefligsauren Salze, $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{Me}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{Me}$, und der Baumannschen Phenolschwefelsäuren der allgemeinen Formel $\text{R}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H}$, welche letztere aber wiederum gegen Alkalien ziemlich beständig sind, während die in Rede stehenden Schwefligsäureester aromatischer Alkohole gegenüber diesen Reagentien eine außerordentliche Empfindlichkeit zu erkennen geben, infolge deren sie bereits bei gewöhnlicher Temperatur eine weitgehende Zersetzung erleiden. Schon durch gelindes Erwärmen läßt sich dieselbe vervollständigen. Eine ähnliche spaltende Wirkung, unter Entwicklung von Schwefliger Säure, übt beim Erhitzen konzentrierte Schwefelsäure aus. Auffallend ist auch die Empfindlichkeit der meisten Schwefligsäureester beim Eindampfen, welches in der Mehrzahl der

Fälle nur unter weitgehender Zersetzung und Abspaltung von Schwefliger Säure bewirkt werden kann. Eine Ausnahme hiervon machen bis zu einem gewissen Grade die Ester der 1,8-Amidonaphtole, denen auch in dieser Beziehung eine besondere Beständigkeit zuzukommen scheint. Betreffs ihres Verhaltens gegen Diazoverbindungen wurde schon bei einer früheren Gelegenheit erwähnt, daß nur die aus Dioxynaphtalinen, Amidonaphtolen und Naphtylendiaminen, ihren Sulfosäuren usw. entstehenden Ester, die neben der Gruppe $\text{O.SO}_2\text{H}$ noch eine freie Hydroxyl- oder Amidogruppe enthalten, mit Diazokörpern unter Bildung von Farbstoffen reagieren, während die einer freien auxochromen Gruppe entbehrenden Schwefligsäureester, wie sie aus einwertigen Amido- oder Hydroxylverbindungen hervorgehen, in Übereinstimmung mit der Erfahrung und den geltenden Anschauungen der Kombinationsfähigkeit entbehren. Der Umstand, daß den Amidonaphtol-Schwefligsäureestern als eine besondere Eigenschaft die Diazotierbarkeit und den dabei entstehenden Diazonaphtol-Schwefligsäureestern, $\text{HO.N}_2\text{.R.O.SO}_2\text{H}$, die Fähigkeit der Farbstoffbildung zukommt, erscheint nicht besonders überraschend, konnte jedoch in vielen Fällen als Mittel zur Erkenntnis des Reaktionsverlaufs bei der Einwirkung von Bisulfit auf Amidonaphtole und Naphtylendiamine mit Erfolg benutzt werden. Als bemerkenswert verdient vielleicht angeführt zu werden, daß die bei der Einwirkung von Nitrit auf den 1,8-Amidonaphtol-Schwefligsäureester und dessen Derivate entstehenden Diazoverbindungen, also z. B. die von der Konstitution



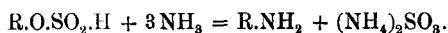
oder die entsprechenden Sulfosäuren, eine durchaus normale Beständigkeit aufweisen, was in Anbetracht der bekannten Empfindlichkeit der Diazoverbindungen gegen Schweflige Säure und ihre Salze, sowie anderseits der engen Beziehungen zwischen peri-ständigen Gruppen doppelt auffällig erscheint, jedenfalls nicht als etwas Selbstverständliches zu erwarten war.

Als eine der allerwichtigsten Eigentümlichkeiten der Schwefligsäureester, deren Kenntnis in wissenschaftlicher wie

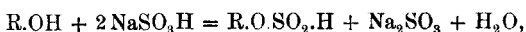
in technischer Beziehung gleiches Interesse bietet, sei ihr Verhalten gegenüber der Einwirkung von Ammoniak erwähnt, welches hierbei nicht lediglich als Alkali mit spaltender Wirkung zur Geltung gelangt, sondern in durchaus abweichende Bahnen die Reaktion zu lenken im Stande ist.

III. Überführung von Hydroxyl- in Amidoverbindungen.

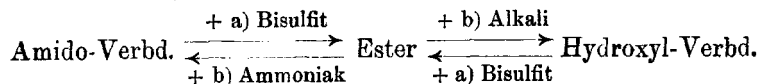
Die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Schwefligsäureestern und Ammoniak hat nämlich zu der Erkenntnis der wichtigen Tatsache geführt, daß dieselbe umkehrbar ist, daß also mit anderen Worten nicht nur Amidverbindungen durch Sulfit in Schwefligsäureester, unter Abspaltung von Ammoniak, sondern auch andererseits die Schwefligsäureester, unter Addition von Ammoniak, in Amidverbindungen übergeführt werden können, gemäß der Gleichung:



Da nun aber, wie gleichfalls schon gezeigt wurde, die Schwefligsäureester sowohl aus Amidverbindungen als auch aus den entsprechenden Hydroxylverbindungen mittels der Bisulfit erhalten werden können, gemäß der Gleichung:



so ergibt sich aus alledem, daß die Schwefligsäureester eine wichtige Rolle als Zwischenprodukte zu spielen vermögen, durch welche der Übergang einerseits der Amido- in die Hydroxylverbindungen, andererseits aber auch der Hydroxyl- in die Amidverbindungen vermittelt wird, Beziehungen, die durch das allgemeine Schema:



zur Darstellung gebracht werden können.

Auf Naphthionsäure bzw. die ihr entsprechende 1,4-Naphtolsulfosäure angewandt, führt dieses Schema beispielsweise zu den nachstehenden Folgerungen:

1. Naphthionsäure bildet

a) bei der Behandlung mit Bisulfit einen Schwefligsäureester, $NaO_3S.C_{10}H_6.O.SO_2.H$, der

- b) unter der Einwirkung von Alkali (Natronlauge oder Kalk und dergl.) eine Spaltung in 1,4-Naphtolsulfosäure und Sulfit erfährt.
2. 1,4-Naphtolsulfosäure geht
- a) beim Erwärmen mit Bisulfit in einen Schwefligsäureester, $\text{NaO}_3\text{S.C}_{10}\text{H}_6\text{O.SO}_2\text{H}$ über, der
 - b) durch Erhitzen mit Ammoniak, unter Abspaltung von Schwefliger Säure, Naphthionsäure liefert.

Hiermit sind also zwei innerhalb weiter Grenzen anwendbare, allgemeine Methoden an die Hand gegeben, die auf der überraschenden Reaktionsfähigkeit aromatischer Amido- und Hydroxylverbindungen gegenüber (a) Bisulfit und der dabei entstehenden Schwefligsäureester gegenüber (b) Alkali bzw. Ammoniak beruhen, und von denen die eine die Überführung von Amido- in Hydroxylverbindungen, die andere die Umkehrung dieser Reaktion, die Überführung von Hydroxyl- in Amidoverbindungen, betrifft.

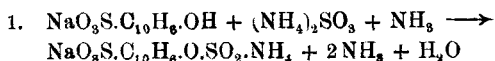
In ihrem eben gekennzeichneten Verhalten gegen Ammoniak weichen die Schwefligsäureester erheblich ab von allem, was bisher¹⁾ über die Einwirkung von Ammoniak auf die gewöhnlichen Ester, sowohl anorganischer wie organischer Säuren, bekannt geworden ist. Bei diesen findet entweder lediglich eine Spaltung statt, wie sie in gleicher Weise auch bei der Einwirkung von Wasser, Säuren, Alkalien und sonstigen verseifenden Mitteln beobachtet wurde, oder aber die Bildung von Säureamiden, der Ersatz also nicht des mit dem Alkohol-, sondern des mit dem Säureradikal verbundenen Hydroxyls durch die Amidogruppe.

Bezüglich der Überführbarkeit von Hydroxyl- in Amidoverbindungen mittels der Schwefligsäureester hat sich die einer praktischen Verwertung dieser Reaktion sehr förderliche Tatsache ergeben, daß es einer Zerlegung des Verfahrens in jene zwei theoretisch getrennten Phasen nicht bedarf, sondern daß es möglich ist, dieselben in einer einzigen Operation zu vereinigen in der Weise, daß man auf die zu amidierende Hydroxylverbindung Ammoniumsulfit und Ammoniak gleichzeitig zur Einwirkung gelangen läßt. Bei dieser vereinfachten Aus-

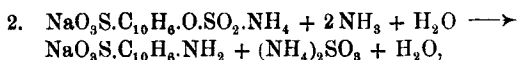
¹⁾ Vergl. neuerdings D.P. 112177 u. 116415.

führungsform des Verfahrens zur Darstellung von Amido- aus Hydroxylverbindungen treten die entsprechenden Schwefligsäureester in faßbarer Form nicht auf, da sie in der Hitze unter den nach obiger Angabe einzuhaltenden Reaktionsbedingungen, d. h. bei Gegenwart von Ammoniak, nicht existenzfähig sind, sondern sofort weiter in die beständigen Endprodukte, die zugehörigen Amine, übergehen. Daß aber trotzdem der Vermittlung der als Zwischenprodukte auftretenden Schwefligsäureester die außerordentliche und vielfach geradezu über- raschende Leichtigkeit und Glätte zu verdanken ist, mit welcher, auch bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, die Amidierungen in Gegenwart von Ammonsulfit erfolgen — im Gegensatz zu den bekannten Schwierigkeiten, mit denen die bisherigen Verfahren infolge der dabei notwendigen hohen Drucke und Temperaturen, sowie der durch diese herbeigeführten Nebenreaktionen und Zersetzungserscheinungen zu kämpfen hatten — wurde noch durch einen besonderen Versuch wahrscheinlich gemacht. Es handelte sich also darum, auf bestimmtere Weise festzustellen, ob tatsächlich auch ammoniakalischen Ammonsulfit-Lösungen diejenigen Wirkungen zukommen, die bisher nur bei wäßrigen Bisulfitlösungen beobachtet worden waren, nämlich die Fähigkeit zur Bildung von Schwefligsäureestern aus den entsprechenden Hydroxylverbindungen.

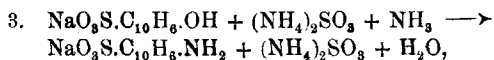
Eine wäßrige Lösung von 1,4-Naphtolsulfosäure, Ammonsulfit und reichlichen Mengen freien Ammoniaks wurden demgemäß bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach Verlauf weniger Tage war der Schwefligsäureester bereits in geringen Mengen, nach etwa 14 Tagen hingegen so reichlich entstanden, daß der Schluß auf einen im allgemeinen analogen, wenn auch bei höheren Temperaturen ungleich rascheren, Reaktionsverlauf durchaus gerechtfertigt erscheint. Betrachtet man die Vorgänge bei der Überführung von 1,4-Naphtol- in 1,4-Naphtylaminsulfosäure, und zwar so, wie sie theoretisch aufzufassen sind, an der Hand der zugehörigen Reaktionsgleichungen:



und



die zusammengefaßt also lauten:



so erkennt man, daß das angewandte Ammonsulfit, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, in stetem Wechsel bald in 1 Mol. Naphtolsulfosäure eintritt (1), bald durch Ammoniak aus demselben regeneriert wird 2, nach vollendetem Amidierungsprozeß aber in gleicher Menge und Beschaffenheit unverändert aus der Reaktion hervorgeht (3), eine Erscheinung, wie wir sie, rein äußerlich betrachtet, bei katalytischen, sowie bei solchen Prozessen, denen Kontaktwirkungen zu Grunde liegen, zu sehen gewohnt sind.

Bei der Erkennung und Bestimmung der durch Amidierung entstehenden Reaktionsprodukte liegt die Sache verhältnismäßig einfach, solange es sich um einwertige Hydroxylverbindungen handelt; hierbei ist die Entstehung anderer als der entsprechenden einwertigen Amine ausgeschlossen.

Ganz analog verhält es sich mit den Amidooxykörpern, bei denen lediglich ein Übergang in die bezüglichen Diamine in Frage kommt.

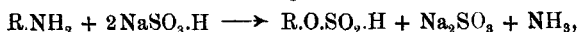
Etwas anders jedoch gestalten sich die Verhältnisse bei den zweiwertigen Hydroxylverbindungen, bei denen zwei Fälle zu unterscheiden sind, nämlich 1. es wird nur eine Hydroxylgruppe amidiert, die andere bleibt unverändert; 2. es werden beide Hydroxylgruppen in Amidogruppen und demgemäß das Dioxyderivat in ein Diamidderivat übergeführt. Die experimentelle Behandlung dieser Frage hat zu dem Ergebnis geführt, daß in der Regel beide Fälle möglich sind und nach Belieben, je nach Wahl der Bedingungen, herbeigeführt werden können. In diesem Punkte unterscheidet sich die Reaktion der Amidierung nicht unwesentlich von dem umgekehrten Prozeß der Abspaltung von Ammoniak aus Diaminen, der sich, wie schon erwähnt, normaler Weise nur an einer der beiden Amidogruppen zu vollziehen vermag und demgemäß zunächst zur Entstehung von Amidonaphtol-Schwefligsäureestern Veranlassung gibt; wobei es nur einem Nebenumstand, der nicht vollkommenen Beständigkeit jener Ester, zuzuschreiben ist, wenn durch eine weitergehende Einwirkung der Bisulfite sich

außer den Amidooxyderivaten in untergeordneten Mengen auch Dioxykörper gebildet haben. Der Grund, weshalb es möglich ist, bei Dioxykörpern auf eine durchaus glatte Weise, allerdings auf Grund gesteigerter Bedingungen, die Amidierung der beiden Hydroxylgruppen in einer Operation zu bewerkstelligen, ist leicht einzusehen. Bei der Amidierung eines Dioxykörpers, $\text{HO}-\overset{\text{II}}{\text{R}}-\text{OH}$, führt der Prozeß zu einem Schwefligsäureester, $\text{HO}.\overset{\text{II}}{\text{R}}.\text{O}.\text{SO}_2.\text{H}$, unter der Einwirkung von Ammoniak jedoch sofort weiter zu einem Produkt $\text{HO}.\overset{\text{II}}{\text{R}}.\text{NH}_2$, dessen Reaktionsfähigkeit gegen Sulfite durch eine Schwefligsäureestergruppe nicht beeinträchtigt wird, so daß unter verschärften Bedingungen (höhere Temperatur, Zufuhr weiterer Mengen von Ammoniak usw.) ein Fortgang des Prozesses, und zwar diesmal über ein anderes Zwischenprodukt, $\text{H}.\text{SO}_2.\text{O}.\overset{\text{II}}{\text{R}}.\text{NH}_2$, bis zum Diamin, $\text{NH}_2.\overset{\text{II}}{\text{R}}.\text{NH}_2$, ermöglicht ist.

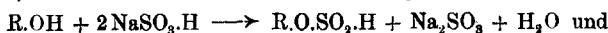
Es bedarf kaum besonderer Erwähnung, daß es auch auf diesem Gebiete nicht an Ausnahmen fehlt, die einerseits durch die Stellung der Sulfogruppen, wovon später noch ausführlich die Rede sein wird, anderseits durch gewisse Eigentümlichkeiten der Amidooxy- und Dioxykörper bedingt sind. Von diesen sind es insbesondere wieder die peri-Derivate, die durch eine besondere Beständigkeit ausgezeichnet sind, wie gegen Bisulfitlösungen, wenn es sich um Abspaltung von Ammoniak handelt, so auch gegenüber Ammonsulfit und Ammoniak bei Amidierungsversuchen.

Faßt man die bisherigen Ergebnisse zusammen, so lassen sich bezüglich der Reaktionsfähigkeit schwefligsaurer Salze drei Richtungen unterscheiden:

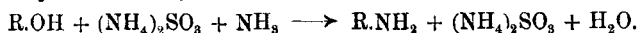
1. Die Einwirkung von Bisulfiten auf Amidverbindungen, darstellbar durch die Gleichung:



2. Die Einwirkung von Bisulfiten auf Hydroxylverbindungen, darstellbar durch die Gleichung:



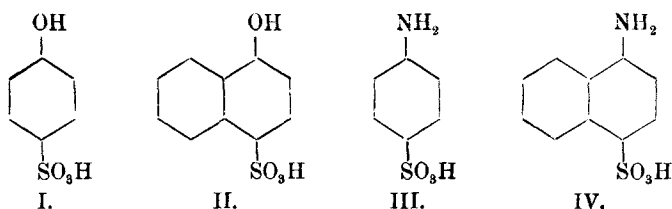
3. Die Einwirkung von Ammonsulfit und Ammoniak auf Hydroxylverbindungen, darstellbar durch die Gleichung:



IV. Grenzen der Sulfitreaktionen.

Es konnte nach den Beobachtungen, die Liebknecht und Rosenheim¹⁾ bei ihren Versuchen, den engen Kreis der bisher bekannten alkylschwefligsauren Salze zu erweitern, gemacht hatten, nicht auffallend erscheinen, daß auf aliphatische Amido- und Hydroxylverbindungen sich die Wirksamkeit der schwefligsauren Salze im Sinne der obigen Gleichungen nicht erstrecken würde.

Aus demselben Grunde konnte es auch verständlich erscheinen, daß Phenol bzw. Anilin sich in ihrem Verhalten den Verbindungen aus der aliphatischen Reihe anschließen würden. Auf der anderen Seite aber mußte es doch überraschen, daß solchen Substanzen gegenüber, wie p-Phenolsulfosäure (I) und Sulfanilsäure (III), die, wie man sieht, in allerengster Beziehung zu der sehr reaktionsfähigen 1,4-Naphtol- bzw. Naphtylaminsulfosäure (II bzw. IV) stehen, die Sulfite



eine zu beinahe völliger Reaktionsunfähigkeit herabgeminderte Wirksamkeit besitzen. Ebenso wenig erwies sich die Vermutung als zutreffend, bei o-methylierten oder carboxylierten Derivaten des Phenols und Anilins, z. B. bei o-Kresol, m-Xylenol, *ψ*-Cumenol, Salicylsäure, o-Toluidin, m-Xylidin und Anthranilsäure, wegen ihrer näheren Beziehung zum Naphtalinkern, auf eine etwas entschiedenere Neigung zu Sulfitreaktionen zu stoßen. — Es war im Hinblick auf die ungeheure Zahl von Verbindungen, die bei einer eingehenderen Untersuchung dieses Punktes, sowohl in der Benzol- wie in der Naphtalinreihe, hätten in Betracht gezogen werden müssen, nicht möglich, zu einer auch nur annähernd erschöpfenden Übersicht dieser Ver-

¹⁾ A. a. O.

hältnisse zu gelangen, und aus diesem Grunde kommt den Mitteilungen über die bisher festgestellten Tatsachen, besonders sofern es sich um die Benzolderivate handelt, keine abschließende Bedeutung zu. Immerhin dürfte aus ihnen ein in großen Zügen zutreffendes Bild dieser eigenartigen Verhältnisse zu gewinnen sein. Wie schon durch die vorhergehenden kurzen Andeutungen erkennbar wird, ist die Reaktionsfähigkeit der Sulfite den Benzolderivaten gegenüber ganz allgemein erheblich herabgesetzt. So wurde bisher kein Fall beobachtet, in dem eine Mono-Amido- oder Mono-Oxyverbindung dieser Reihe auch nur einigermaßen glatt nach einer der drei Gleichungen reagiert hätte. Günstigere Ergebnisse wurden bei den Diamido-, Amidooxy- und Dioxyderivaten erzielt, aber auch hier fast ausschließlich in der Gruppe der meta-Verbindungen, also beispielsweise beim m-Phenylendiamin oder Resorcin. Auf m-Phenylendiamin wirken Bisulfite außerordentlich leicht ein; in welcher Richtung hierbei die Reaktion verläuft, konnte bisher noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Der normaler Weise zu erwartende Amidophenol-Schwefligsäureester, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{H}$, scheint zu den in Wasser (bzw. Bisulfidlösung) leicht dissoziierenden Estern zu gehören, so daß in weitgehendem Maße eine zweimalige Einwirkung der Bisulfite und damit die Entstehung von Dioxybenzol-Schwefligsäureester ermöglicht wird. Überdies scheint im vorliegenden Fall, und das Gleiche gilt auch für das Resorcin, außer der Veresterung noch eine zweite Reaktion mit der Einwirkung der Bisulfite verknüpft zu sein, die sich, auch nach dem Verseifen der bezüglichen Ester, durch eine auffallende Wasserlöslichkeit der erhaltenen Produkte äußerlich zu erkennen gibt, und deren genauere Feststellung künftigen Versuchen vorbehalten bleiben möge. Bei den m-Amidokresolen und dem m-Toluyldiamin macht sich seitens der Methylgruppen eher ein hemmender als ein förderlicher Einfluß gegenüber der Einwirkung der Sulfite geltend.

Das eigentliche Gültigkeitsgebiet der Sulfitreaktionen, auf dem ihre außerordentliche Wirksamkeit am deutlichsten zum Ausdruck gelangt, ist die Naphtalinreihe mit ihren zahlreichen, auch technisch wichtigen Abkömmlingen. Es erscheint daher zulässig, einen gewissen Zusammenhang anzunehmen zwischen

der wachsenden Reaktionsfähigkeit der Schwefligen Säure bzw. der Sulfiten gegenüber den Alkyl-, Phenyl- und Naphtylverbindungen und der zunehmenden Beständigkeit bzw. Existenzfähigkeit der zugehörigen Schwefligsäureester. Denn daß die Schwefligsäureester bei allen diesen Reaktionen, einschließlich der Amidierung, die wesentlichste Rolle spielen, dürfte aus der Summe der in den vorstehenden Abschnitten angeführten Tatsachen zur Genüge hervorgehen.

Über den allgemeinen Verlauf der Sulfitreaktionen bei Anwendung der den verschiedenen Gruppen der Amido-, Oxy-, Diamido-, Amidooxy- und Dioxyverbindungen¹⁾ angehörigen Naphtalinderivate ist bei Besprechung der einzelnen Prozesse schon das hauptsächlichste mitgeteilt worden; es erübrigt aber, an dieser Stelle einen Punkt noch etwas ausführlicher zu behandeln, auf den schon verschiedentlich hingewiesen worden ist. Es ist das die weitgehende Beeinflussung durch die Stellung der Sulfogruppen, welcher der Reaktionsverlauf bei den Sulfosäurederivaten unterworfen ist. Es haben sich bei der experimentellen Feststellung dieses Einflusses gewisse Regelmäßigkeiten ergeben, die, obwohl die Zahl der bisher untersuchten Fälle im Verhältnis zu der ungeheuren Menge der theoretisch möglichen Naphtalinderivate nicht hoch zu nennen ist, doch schon jetzt eine bestimmtere Fassung erlauben und gleichzeitig erkennen lassen, daß dieser Einfluß in gewissen Fällen förderlich, in anderen hingegen entschieden hemmend ist, und zwar in letzterer Beziehung stellenweise bis zu dem Maße, daß nahezu von einer Aufhebung oder Verhinderung der Reaktion durch die Sulfogruppe geredet werden kann.

Dabei hat sich fast durchgehends eine theoretisch bemerkenswerte Einheitlichkeit des Verhaltens erkennen lassen, insofern als diejenigen Radikale, denen eine große Reaktionsfähigkeit z. B. bezüglich der Abspaltung von Ammoniak zukommt, die gleiche Eigenschaft auch im anderen Sinne, bei der Addition von Ammoniak oder bei der Bildung von Schwefligsäureestern, an den Tag legen.

Abweichungen von dieser Regel wurden wie schon oft,

¹⁾ Naphtalinabkömmlinge mit drei auxochromen Gruppen sind bisher noch nicht auf ihr Verhalten gegen Sulfit geprüft worden.

so auch hier wieder bei den peri-Körpern festgestellt. So geht beispielsweise die 1,8,4 (= 5)-Naphtylendiaminsulfosäure sehr leicht unter der Einwirkung von Bisulfiten in die 1,8,5-Amidonaphtolsulfosäure über, letztere aber zeigt wenig Neigung umgekehrt, beim Behandeln mit Ammonsulfit und Ammoniak sich in die Naphtylendiaminsulfosäure zurückzuverwandeln. In analoger Weise verhält sich die 1,8,4-Amidonaphtolsulfosäure, bei der dem leichten Übergang in die 1,8,4 (= 5)-Dioxy-naphtalinsulfosäure nicht die Schwierigkeiten entsprechen, die sich der Ausführung des umgekehrten Prozesses entgegenstellen.

Was nun des genaueren den weitreichenden Einfluß der Sulfogruppen angeht, so ist den Sulfitreaktionen fast ohne Ausnahme (s. o.) förderlich die para-Stellung einer Sulfogruppe, hinderlich dagegen die meta-Stellung bei α - und, wie es scheint, auch bei β -Derivaten sowie die o-Stellung bei α -Derivaten. Bei heterocyklischer Verteilung der auxochromen und Sulfogruppen (z. B. 1,6-Naphtylaminsulfosäure) reagieren die betreffenden Naphtalinabkömmlinge normal, d. h. unbeeinflußt durch die Stellung der Sulfogruppen weder besonders energisch noch besonders träge.

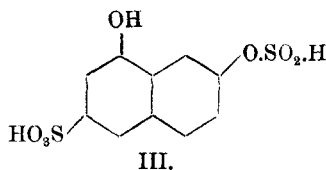
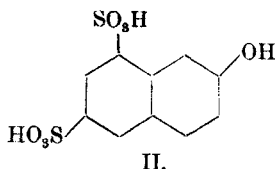
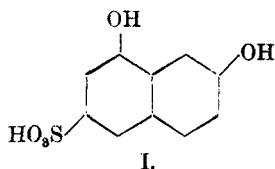
Die Vorführung einzelner Fälle aus der Gruppe der Naphtylamine und Naphtole möge dem eben Gesagten zur Erläuterung dienen:

- a) Die Sulfitreaktionen sind mehr oder minder leicht ausführbar z. B. mit der 1,4-; 1,5-; 1,6-; 1,7-; 1,8-; 2,1-; 2,6-; 2,7-; 2,8-Naphtylaminmonosulfosäure, mit der 1,4,6-; 1,4,7-; 1,4,8-; 1,5,7-; 1,6,8-; 2,1,6-; 2,3,6-; 2,3,7-; 2,6,8-Naphtylamindisulfosäure, mit der 2,3,6,8-Naphtylamintrisulfosäure und mit den diesen Naphtylaminsulfosäuren entsprechenden Naphtolsulfosäuren.
- b) Es reagieren mit den Sulfiten sehr schwer oder überhaupt nicht z. B. 1,2-; 1,3-; 1,2,4-; 1,2,5-; 1,3,7-; 2,4,8-Naphtylamin- und Naphtolsulfosäuren.

Als eine unmittelbare Folge dieser Gesetzmäßigkeiten ergibt sich die Möglichkeit, die Sulfiten als Hilfsmittel zu benutzen in solchen Fällen, in denen es sich um die Aufklärung der Konstitution unbekannter oder die Trennung verschiedener Naphtalinderivate handelt, von welchen letzteren ein Teil mit

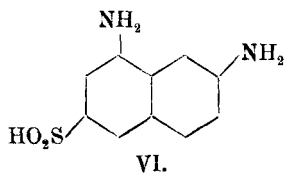
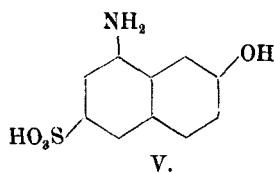
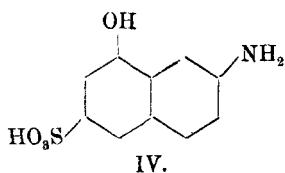
Sulfiten reagiert unter Bedingungen, unter denen sich eine Einwirkung auf den anderen noch nicht zu erkennen gibt.

Besonders interessant gestalten sich die Verhältnisse, bedingt durch den hemmenden Einfluß der Sulfogruppen, bei den Dioxynaphtalin-, Amidonaphtol- und Naphtylendiaminsulfosäuren. Als typischer Fall sei zunächst die 2,8,6-Dioxy-naphtalinsulfosäure (I), aus der 2,6,8-Naphtoldisulfosäure (II) durch die Alkalischmelze erhältlich, gewählt. Bei ihr sind die beiden Hydroxylgruppen in 2- und in 8-Stellung nicht als gleichwertig anzusehen. Während die Reaktionsfähigkeit der ersteren, Sulfiten gegenüber, keiner Beschränkung unterliegt, macht bezüglich der letzteren die in 6-Stellung befindliche Sulfogruppe ihren Einfluß sehr deutlich geltend. Demzufolge entsteht bei der Einwirkung von Bisulfit ein Schwefligsäureester, dessen Konstitution als die eines β -Naphtol-Schwefligsäureesterderivates (III) nicht zweifelhaft erscheinen kann.



Noch augenfälliger tritt der Unterschied im Verhalten der beiden Hydroxylgruppen in die Erscheinung bei der Behandlung jener Dioxysäure (I) mit Ammonsulfit und Ammoniak. Ohne den in Rede stehenden Einfluß der Sulfogruppe wäre mit der Entstehung dreier unterschiedlicher Produkte zu rechnen: mit 1. der 2,8,6-Amidonaphtolsulfosäure (IV), 2. der 8,2,6 = 1,7,3-Amidonaphtolsulfosäure (V) und 3. der 2,8,6 = 1,7,3-Naphtylendiaminsulfosäure (VI). Tatsächlich aber, dank der das α -Hydroxyl sozusagen inaktivierenden Sulfogruppe, entsteht lediglich die erst erwähnte, technisch wertvolle 2,8,6-Amidonaphtolsulfosäure (IV), der Abkürzung halber in der

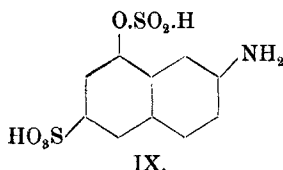
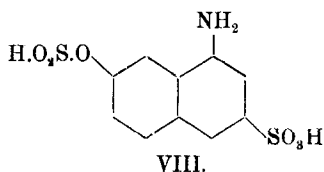
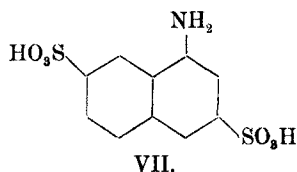
Technik mit dem Trivialnamen „ γ -Säure“ belegt. Wie diese Säure sich Sulfiten gegenüber verhalten wird, kann kaum zweifelhaft sein. Ihrer eben geschilderten Bildungsweise entsprechend wird sie gegen Ammonsulfit und Ammoniak beständig sein, andererseits durch Bisulfit unter Abspaltung von



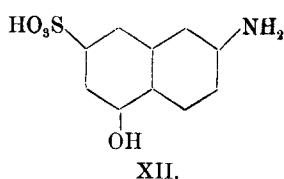
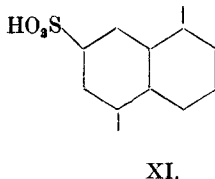
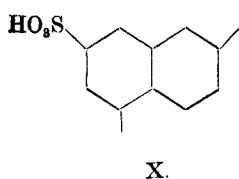
Ammoniak in den 2,8,6-Dioxynaphtalinsulfosäure-Schwefligsäureester (III) übergeführt werden können. Im entgegengesetzten Sinne würde sich — die Versuche sind bisher praktisch noch nicht durchgeführt worden — die isomere und, bezüglich der Stellung der Sulfo- und auxochromen Gruppen, analog konstituierte 8,2,6 = 1,7,3-Amidonaphtolsulfosäure (V), aus der 1,3,7-Naphtylamindisulfosäure (VII) durch die Alkalischmelze darstellbar¹⁾, verhalten. Bei der Einwirkung von Bisulfit würde eine Abspaltung von Ammoniak nicht stattfinden können, da die in 8-Stellung befindliche Amidogruppe durch die m-ständige Sulfogruppe geschützt ist. Es würde also lediglich eine Einwirkung auf die Hydroxylgruppe in 2-Stellung stattfinden, was zur Entstehung eines Schwefligsäureesters, diesmal aber eines Amidonaphtolsulfosäure-Schwefligsäureesters (VIII) Veranlassung gäbe. Bei der Einwirkung von Ammonsulfit und Ammoniak andererseits würde diese Säure (V) nicht, wie die isomere (IV), sich beständig erweisen, sondern nunmehr durch Anlagerung von Ammoniak in die 2,8,6 = 1,7,3-Diamidosäure (VI) übergehen. Welchen Verlauf schließlich die Einwirkung von Bisulfit auf diese

¹⁾ D. P. 57,007.

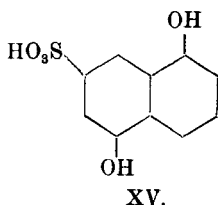
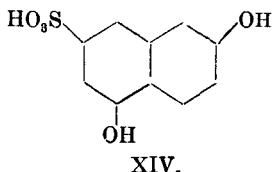
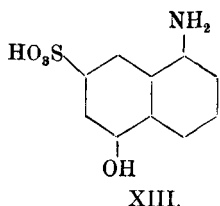
Säure nehmen würde, kann gleichfalls leicht auf Grund der obigen Gesetzmäßigkeiten vorhergesehen werden. Es kann wieder nur die eine, in 2-Stellung befindliche Amidogruppe in Betracht kommen, und demgemäß nicht die Wahl zwischen der Entstehung eines 8,2,6 = 1,7,3- und eines 2,8,6-Amidonaphtolsulfosäure-Schwefligsäureesters (VIII u. IX) bleiben, sondern die Reaktion ist durch die Sulfogruppe in 6-Stellung im Sinne der Entstehung des ersteren Esters (VIII) als festgelegt anzusehen. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei



Dioxy-, Amidooxy- und Diamidosulfosäuren ähnlicher Konfiguration, z. B. X und XI, von denen die erstere in der sog. I-Säure (XII), die andere in der M-Säure (XIII) einen technisch wichtigen Vertreter aufzuweisen hat. Für beide ist in gleicher Weise wie bei dem eben ausführlich (I—IX) behandelten Beispiel der bestimmende Einfluß der zu einer α -Amido- bzw. Hydroxylgruppe m-ständigen Sulfogruppe charakteristisch.



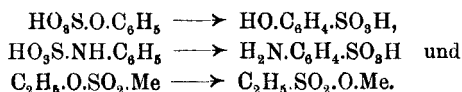
In welcher Art derselbe sich in diesen besonderen Fällen geltend macht, bedarf im Hinblick auf die vorstehenden Darlegungen keiner weiteren Ausführungen.



Es sei nur zum Schluß auf die Möglichkeit hingewiesen, die oben erwähnten, technisch wertvollen Amidonaphtolsulfosäuren XII und XIII aus den entsprechenden Dioxysäuren XIV und XV mittelst der Einwirkung von Ammonsulfit und Ammoniak darzustellen.

V. Nebenreaktionen.

Gewisse, gelegentlich der quantitativen Bestimmung der Ausbeuten, bei Sulfitreaktionen, gemachte Beobachtungen ließen die Untersuchung der Frage wünschenswert erscheinen, ob nicht den Schwefligsäureestern aromatischer Alkohole außer den bei früheren Erörterungen aufgezählten Eigenschaften noch weitere, bisher nicht erkannte zukommen, die sich auf die Fähigkeit zu intramolekularen Wanderungen oder Umlagerungen beziehen. Derartige Vorgänge sind einerseits, soweit es sich dabei um eine Beteiligung der auxochromen Gruppen handelt, bei den sogen. Baumannschen Phenolschwefelsäuren¹⁾, $\text{R.O.SO}_3\text{H}$, und den Sulfaminsäuren²⁾ $\text{R.NH.SO}_3\text{H}$, sowie andererseits auch schon bei dem Schwefligsäureester eines aliphatischen Alkohols³⁾ festgestellt worden. Dieselben lassen sich in Kürze durch die nachstehenden Formeln andeuten:

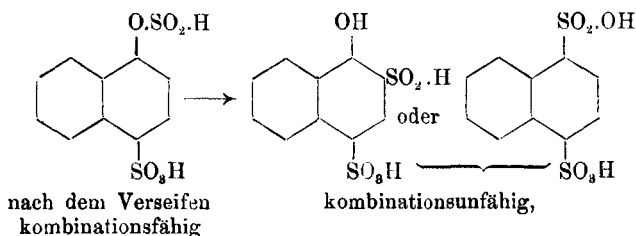


Wenn solche Übergänge auch bei Schwefligsäureestern aromatischer Alkohole möglich wären, müßten sie, ähnlich wie dort, die Entstehung von Sulfin- bzw. Sulfonsäure zur Folge haben, z. B.:

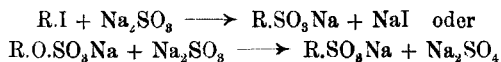
¹⁾ Baumann a. a. O.

²⁾ Bamberger u. Hindermann, Ber. **30**, 654.

³⁾ Liebknecht u. Rosenheim, Ber. **31**, 504.



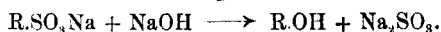
womit in vielen Fällen, wie in dem angeführten Beispiel des 1,4-Naphtolsulfosäure-Schwefligsäureesters, ein bleibender, d. h. durch verseifende Mittel nicht wieder zu behebender Verlust der Kombinationsfähigkeit verbunden sein müßte, eine Erscheinung, für die mehrfach auch Anzeichen vorlagen, ohne daß es gelungen wäre, dieselbe mit Bestimmtheit gerade auf die hier in Betrachtung stehenden Gründe zurückzuführen. Für den letzteren Fall einer Umlagerung der Schwefligsäureester, $R.O.SO_2.H$, in die Sulfosäuren, $R.SO_2.OH$, kämen, wenn man sich nach einer Erklärung der inneren Vorgänge fragte, vorzugsweise zwei Möglichkeiten in Betracht: 1. Die Umlagerung vollzieht sich ohne unmittelbare Mitwirkung anderer Substanzen als eine wirklich innere oder 2. sie verläuft analog der von Strecker aufgefundenen Reaktion:



und dementsprechend unter Beihilfe von Sulfid nach dem Schema:



Es liegt nahe, bei dem Übergang eines Schwefligsäureesters in eine Sulfosäure an einen Vorgang zu denken, der gewissermaßen die Umkehrung desselben bildet und der in der organischen Technik zwar eine nicht unwesentliche Rolle spielt, bisher aber seinem Wesen nach, wenigstens in wissenschaftlicher Richtung, noch wenig untersucht worden zu sein scheint. Es ist das die Überführung der Sulfosäuren in die entsprechenden Hydroxylverbindungen mittels der Alkalischemelze, gemäß der Gleichung:



Die Auffassung, daß der Prozeß einfach nach dem Schema:



verlaufe, erscheint nicht zwingend. Die auffallende Glätte, mit der sich in vielen Fällen die Verschmelzung, bei der bekanntlich höhere Temperaturen und eine gewisse Konzentration der Alkalien nötig sind, vollzieht, gibt im Gegenteil zu der Vermutung Anlaß, daß unter den eben genannten Bedingungen eine Umlagerung der Sulfogruppe stattfindet, und zwar unter Bildung eines Schwefligsäureesters, der aber den Einwirkungen des schmelzenden Alkalis gegenüber gleichfalls nicht beständig ist und demgemäß sofort nach seiner Entstehung eine Spaltung in die entsprechende Hydroxylverbindung und Sulfit erfährt.

Experimenteller Teil.

In dem nachstehenden experimentellen Teile soll an einer Reihe von einzelnen Fällen gezeigt werden, wie sich die praktische Ausführung der Sulfitreaktionen gestaltet. Die Beispiele sind, mit Rücksicht auf die große Zahl der Substanzen, auf die sich die Sulfitreaktionen anwenden lassen, so gewählt, daß durch jedes derselben eine gewisse Gruppe von Verbindungen vertreten wird, die, in entsprechender Weise behandelt, ein ähnliches Verhalten den Sulfiten gegenüber aufweisen, wie es nunmehr bezüglich der betreffenden Typen geschildert werden soll.

Als „Bisulfit“ verwendet man zweckmäßig eine wäßrige Natriumbisulfitlösung vom spez. Gew. $1,38 = 40^\circ \text{ Bé.}$, deren Gehalt an HSO_3Na ungefähr 40% beträgt. Eine solche Lösung ist käuflich leicht zu haben, und auch, wenn vor dem Zutritt von Luft und Licht geschützt, sehr lange haltbar. Eine konzentrierte, ca. 40 prozent. „Ammonsulfitlösung“ läßt sich auf einfache Weise bereiten, indem man in eine 15 prozent. Ammoniaklösung unter Kühlung so lange Schwefligsäuregas einleitet, bis die Reaktion neutral geworden ist.

Die Identifizierung der einzelnen, mittels der Sulfitmethoden erhaltenen Reaktionsprodukte erfolgte in der üblichen Weise durch Farbstoffbildung, Diazotierungsprobe usw.

und durch Vergleich mit den zu erwartenden wohl bekannten Verbindungen. Der Umstand, daß, nachdem einmal das Wesen der Sulfitwirkung mit Sicherheit erkannt war, für den Reaktionsverlauf jeweils nur ein eng begrenzter Kreis von Möglichkeiten ins Auge zu fassen war, erleichterte naturgemäß die Feststellung der entstandenen Produkte ungemein.

A) Einwirkung von Bisulfiten auf Amidverbindungen.

1. 1,4,8-Naphtylamindisulfosäure.

Angewandt: 100 g 1,4,8-naphtylamindisulfosaures Natrium,
800 g Bisulfitlösung von 40° Bé,
400 ccm Wasser.

Die Mischung wird in einem Rundkolben von 2 l auf dem Dampfbad oder am Rückflußkühler so lange erhitzt, bis die rasch in Lösung gegangene Naphtylamindisulfosäure sich höchstens nur noch in Spuren nachweisen läßt, was nach einigen Stunden der Fall ist, ohne daß äußerlich eine wesentliche Änderung der Reaktionsflüssigkeit zu bemerken wäre. Die daher, zur Erkennung des Endpunktes der Umkochung, notwendige Probe wird in der Weise vorgenommen, daß man einige Kubikzentimeter der Lösung mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure ansäuert und die dadurch frei gewordene Schweflige Säure durch Aufkochen vertreibt. Nachdem man sich alsdann von der mineralsauren Reaktion der Flüssigkeit durch eine Prüfung vermittelt Congo-Papier (Lackmus ist in diesem Fall aus naheliegenden Gründen nicht anwendbar) überzeugt hat, teilt man die Probe in zwei Teile. Der eine Teil wird durch Eis gekühlt, mit einigen Tropfen Nitritlösung versetzt und durch Eingießen in eine sodaalkalische R-Salzlösung auf das Vorhandensein von Diazoverbindung geprüft, deren Gegenwart auf das Existieren unveränderter Naphtylamindisulfosäure würde zurückschließen lassen. Mit dem anderen Teil der Probe wird die Prüfung ergänzt, indem man mit einer Diazoverbindung in schwach mineralsaurer Lösung kombiniert, wozu sich p-Nitrodiazobenzol besonders eignet. Falls noch geringe Anteile der 1,4,8-Naphtylamindisulfosäure in der Probe enthalten sind, werden dieselben mit der Diazoverbindung zuerst zu einem Farbstoff zusammentreten, der von dem betreffenden 1,4,8-Naphtoldisulfosäure-Farbstoff leicht zu unterscheiden

ist. Um in dieser Beziehung einen sicheren Anhalt zu haben, ist es empfehlenswert, schwach angesäuerte Lösungen der 1,4,8-Naphtylamin- bzw. Naphtoldisulfosäure zum Vergleich heranzuziehen und dieselben in der gleichen Weise wie die dem Reaktionsprodukte entnommene Probe, d. h. tropfenweise, mit der Diazolösung zu versetzen. Ist 1,4,8-Naphtylamin-disulfosäure noch in wesentlichen Mengen vorhanden, so wird weiter erhitzt. Hat hingegen die Untersuchung ergeben, daß 1,4,8-Naphtylamin-disulfosäure nicht mehr oder nur spurenmäßig vorhanden ist, so wird das Ganze aufgearbeitet und zwar „sauer“, falls es sich um die Gewinnung des 1,4,8-Naphtoldisulfosäure-Schwefligsäureesters handelt, dagegen „alkalisch“, falls die Darstellung der 1,4,8-Naphtoldisulfosäure selbst beabsichtigt ist. Im ersteren Falle wird das Reaktionsprodukt mit einem geringen Überschuß von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure versetzt und die Schweflige Säure weggekocht. Die so erzielte Lösung enthält alsdann neben dem Hauptprodukt, dem Schwefligsäureester, noch freie Naphtoldisulfosäure. Beide Substanzen sind in Wasser leicht löslich und daher als solche auf einfache Weise nicht leicht zu trennen. Um die Naphtoldisulfosäure zu entfernen, ist es am zweckmäßigsten, dieselbe durch Kombination mit der eben ausreichenden Menge einer Diazoverbindung, z. B. Diazobenzol oder p-Nitrodiazobenzol, in essigsaurer Lösung in einen schwer löslichen Farbstoff überzuführen, wobei man, wenn nötig, durch „Aussalzen“ die Abscheidung desselben vervollständigt. Nach der Trennung von diesem enthält das Filtrat nunmehr lediglich den kombinationsunfähigen Schwefligsäureester der 1,4,8-Naphtoldisulfosäure, der sich in seinen Eigenschaften den schon (s. S. 63 ff.) allgemein für die Schwefligsäureester angegebenen anschließt, der also vor allem einerseits durch Behandeln mit Alkalien in 1,4,8-Naphtoldisulfosäure übergeführt, andererseits durch die Einwirkung von Ammoniak in 1,4,8-Naphtylamin-disulfosäure, das Ausgangsmaterial, zurückverwandelt werden kann.

Handelt es sich um die Darstellung nicht des Schwefligsäureesters, sondern der 1,4,8-Naphtoldisulfosäure selbst, so tritt an Stelle der „sauren“ Aufarbeitung die „alkalische“, d. h. das Reaktionsprodukt wird mit so viel Natronlauge versetzt, daß die Reaktion auf Phenolphthaleinpapier (Lackmus ist auch

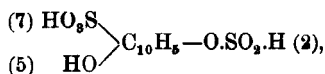
in diesem Falle nicht anwendbar) deutlich alkalisch ist und auch nach dem Aufkochen, wobei reichlich Ammoniak entweicht, bleibt. Die Spaltung des Schwefligsäureesters erfolgt außerordentlich rasch, schon bei wenig erhöhter Temperatur beginnend. Nach ihrer Vollendung wird die alkalische, noch das gesamte Sulfit enthaltende Lösung in einen geringen Überschuß von Salzsäure eingegossen (Prüfung mit Congo-Papier!) und die Schweflige Säure durch Erhitzen völlig vertrieben. Bei einiger Konzentration der sauren, Kochsalz haltigen Lösung scheidet sich in schönen, weißen Kristallen die 1,4,8-Naphtol-disulfosäure ab, die mittels ihrer Farbstoffe leicht als solche zu identifizieren ist. Ausbeute: nahezu quantitativ.

2. 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure.

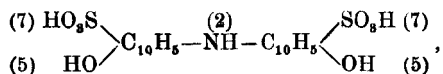
Angewandt: 100 g 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure,
1200 g Bisulfitlösung von 40° Bé.,
500 ccm Wasser.

Man erhitzt zunächst die Mischung unter Umschütteln in einem 2 Liter-Kolben auf dem Dampfbad, um die 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure in Lösung zu bringen; alsdann kocht man längere Zeit, etwa 10 Stunden lang, am Rückflußkühler.

Es ist hier mit der Entstehung dreier verschiedener Substanzen zu rechnen: 1. des Schwefligsäureesters der 2,5,7-Dioxynaphtalinsulfosäure:



2. der aus einer hydrolytischen Spaltung dieses Esters hervorgehenden freien 2,5,7-Dioxysäure und 3. der Dioxydinaphtylamindisulfosäure:



gemäß dem D. P. 114974 der Farbenfabriken Bayer in Elberfeld. Letztere Verbindung tritt unter den hier gewählten Bedingungen, d. h. bei Gegenwart so reichlicher Mengen Bisulfit, nur in sehr untergeordnetem Maße auf; sie ist zudem, im Gegensatz zu den beiden erst genannten Substanzen, in sauren, stark Kochsalz haltigen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur nur ziemlich schwer löslich und scheidet sich deshalb unter

solchen Umständen, auch z. B. aus Bisulfitlösungen, zum größten Teil aus.

Die Prüfung des Reaktionsverlaufes erfolgt in diesem Fall in einer etwas anderen Art als unter 1. angegeben. Da die 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure in Wasser sehr schwer löslich ist, so gewährt diese Tatsache zunächst den einfachsten Anhalt über die Fortschritte der Umkochung. Gegen das Ende derselben ist es zweckmäßig, die Kombination einer schwach angesäuerten und durch Aufkochen von Schwefliger Säure befreiten Probe mit p-Nitrodiazobenzol, unter Anwendung von Vergleichslösungen, wie unter 1. erwähnt, zu Hilfe zu nehmen. Die gleichfalls unter 1. geschilderte und bei den Naphtylaminsulfosäuren stets einen sehr sicheren Aufschluß gebende Nitritprobe ist hier, wie überhaupt bei den nicht leicht regelrecht zu diazotierenden freien Amidonaphtolsulfosäuren, weniger empfehlenswert. Sobald durch weiteres Kochen eine merkliche Veränderung des Reaktionsproduktes nicht bewirkt wird, kann aufgearbeitet werden, und zwar je nach dem zu verfolgenden Zwecke „sauer“ oder „alkalisch“. Da das nebenher entstehende Dinaphtylaminderivat sehr leicht mit Diazoverbindungen Farbstoffe liefert, so wird bei etwaigem „Vorfällen“ der freien 2,5,7-Dioxysäure gleichzeitig auch dieses Nebenprodukt entfernt. Der 2,5,7-Dioxynaphtalinsulfosäure-Schwefligsäureester ist in Wasser leicht löslich und kann durch Erhitzen mit Ammoniak in die 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure zurückverwandelt werden. Die aus ihm durch alkalische Spaltung erhaltliche 2,5,7-Dioxysäure ist gleichfalls leicht löslich in Wasser, jedoch aussalzbar und unter anderem durch die Eigenschaft gekennzeichnet, bei der Kombination mit Benzidin und Tolidin blautichigere Farbstoffe zu liefern als das Ausgangsmaterial, die 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure. Sie ist wahrscheinlich identisch mit einer aus der 1,3,6-Naphtalintrisulfosäure durch die Alkalischemelze erhältlichen Dioxynaphtalinsulfosäure, deren Konstitution bisher noch als zweifelhaft anzusehen ist.¹⁾ Ausbeute: ca. 90 %.

¹⁾ Vgl. das D. P. 63015 der Farbenfabriken Bayer in Elberfeld und die Bemerkung Friedländers über die Konstitution dieser Säure. Friedländer III, 663 f.

3. 1,5-Naphtylendiamin.

Angewandt: 100 g 1,5-Naphtylendiamin,
1000 g Bisulfitlösung von 40° Bé,
500 ccm Wasser.

Die Umkochung wird bewirkt durch Erhitzen am Rückflußkühler. Da das 1,5-Diamin in Wasser bzw. wäßriger Bisulfitlösung sehr schwer löslich ist und nur ziemlich langsam angegriffen wird, so erfordert die Operation längere Zeit. Ihr Ende gibt sich schon äußerlich durch das allmähliche Verschwinden der Base zu erkennen. Über den Verlauf der Reaktion und die hierbei entstehenden Produkte ist bereits (s. S. 57) das Nötige angegeben. Der beim „sauen“ Aufarbeiten als Hauptprodukt entstehende 1,5-Amidonaphtol-Schwefligsäureester ist in Wasser ziemlich leicht löslich, kann aber durch Aussalzen in fester Form abgeschieden werden. Der nebenher entstehende 1,5-Dioxynaphtalin-Schwefligsäureester ist in Kochsalzlösung noch schwerer löslich als der 1,5-Amidonaphtolester. Dieser Umstand läßt sich bei der Reinigung des letzteren benutzen, um durch wiederholte fraktionierte Fällung mit Kochsalz den ersteren zu entfernen. Der Diazotierbarkeit als einer besonderen Eigenschaft der Amidonaphtol-Schwefligsäureester ist bereits an früherer Stelle Erwähnung getan worden (s. S. 64). Die außerdem noch vorhandenen Nebenprodukte, das freie 1,5-Amidonaphtol und das 1,5 Dioxynaphtalin (vgl. S. 57), können aus essigsaurer Lösung, d. h. nach dem Versetzen der mineralischen Lösung mit Acetat, durch Ausäthern z. B. — die entsprechenden Schwefligsäureester sind in Äther unlöslich — oder aber in bekannter Weise durch „Vorfällen“ mittelst einer Diazoverbindung beseitigt werden.

Beim Behandeln des Produktes der Einwirkung von Bisulfit auf 1,5-Naphtylendiamin mit Alkali erhält man als Hauptprodukt 1,5-Amidonaphtol, als Nebenprodukt 1,5-Dioxynaphtalin. Die Trennung der beiden Substanzen ist auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in verdünnter Salzsäure leicht möglich. Das 1,5-Dioxynaphtalin scheidet sich, falls es in reichlicheren Mengen vorhanden ist, kristallinisch ab, während das Chlorhydrat des 1,5-Amidonaphtols in Lösung verharret

und nach dem eventuellen Abfiltrieren vom 1,5-Dioxynaphtalin durch Aussalzen abgeschieden werden kann (vgl. hierzu die Mitteilungen über die Einwirkung von Bisulfit auf 1,8-Naphtylendiamin, S. 58 f.). Ausbeute ca. 80 %.

4. m-Phenylendiamin.

Angewandt: 100 g m-Phenylendiamin,
800 g Bisulfitlösung von 40° Bé.

Zur Umkochung genügt die Temperatur des Dampfbades. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis eine alkalisch gemachte Probe nur noch Spuren von m-Phenylendiamin erkennen läßt. Daß die Einwirkung des Bisulfits nicht lediglich in einer Abspaltung von Ammoniak und einer Veresterung der entsprechenden Hydroxylgruppe besteht, ist bereits an früherer Stelle (s. S. 71) mitgeteilt worden. Die bisherigen Untersuchungen machen es wahrscheinlich, daß gleichzeitig eine Sulfierung des Benzolkernes stattfindet, so daß sich eine genauere Untersuchung des Reaktionsproduktes außer auf den normaler Weise entstehenden Amidophenol-Schwefligsäureester auch auf dessen Sulfosäure, ferner auf den m-Dioxybenzol-Schwefligsäureester und dessen Sulfosäure zu erstrecken haben wird.

B) Einwirkung von Bisulfiten auf Hydroxylverbindungen.

5. 1,4-Naphtolsulfosäure.

Angewandt: 100 g 1,4-naphtolsulfosaures Natrium,
1000 g Bisulfitlösung von 40° Bé.

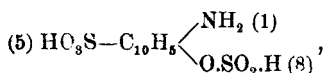
Die Mischung wird in einem 2 Liter-Rundkolben am Rückflußkühler oder nach erfolgter Lösung der Naphtolsulfosäure auf dem Dampfbade erhitzt, bis eine Zunahme an Schwefligsäureester nicht mehr zu bemerken ist. Der Verlauf der Esterifizierung kann leicht dadurch verfolgt werden, daß man von zwei gleichen Teilen einer Probe den einen „sauer“, den anderen „alkalisch“ aufarbeitet und darauf mit einer Diazoverbindung titriert. Der Unterschied in den verbrauchten Mengen Diazoverbindung entspricht dem in der Reaktion gebildeten Ester. Sobald dessen Verhältnis zur freien Naphtol-

sulfosäure konstant bleibt, ist chemisches Gleichgewicht eingetreten und die Reaktion beendet. Wünscht man, nach dem „sauen“ Aufarbeiten die nicht esterifizierte Naphtolsulfosäure abzutrennen, so verfährt man, wie unter 1. angegeben, indem man von der Kombinationsunfähigkeit des Esters Gebrauch macht. Wie die meisten Schwefligsäureester ist auch der aus 1,4-Naphtolsulfosäure erhaltliche in Wasser sehr leicht löslich. Gegen Eindampfen ist er sehr empfindlich, indem er dabei eine weitgehende Zersetzung erleidet. Ausbeute ca. 80 %.

6. 1,8,5-Amidonaphtolsulfosäure.

Angewandt: 100 g 1,8,5-Amidonaphtolsulfosäure,
800 g Bisulfitlösung von 40° Be.,
200 ccm Wasser.

Man erwärmt die Mischung unter öfterem Umschütteln auf dem Dampfbad. Die Amidonaphtolsulfosäure löst sich in der Hitze allmählich auf und damit zugleich erfolgt auch die Veresterung. Diese verläuft sehr rasch, so daß nach wenigen Stunden beim Ansäuern einer Probe keine Ausscheidung schwer löslicher Amidonaphtolsulfosäure mehr stattfindet. Die Überführung in den Ester ist ferner auch so vollständig, daß beim Kombinieren einer Probe mit Diazoverbindung nur geringfügige Mengen eines Amidonaphtolsulfosäure-Farbstoffs erhalten werden. Der beim „sauen“ Aufarbeiten erhaltliche Ester,



besitzt, wie schon früher bemerkt, eine große Löslichkeit in Wasser, dagegen eine erheblich abgeschwächte Kupplungsfähigkeit mit Diazoverbindungen; auch sind die aus ihm entstehenden Farbstoffe, infolge der Verschiebung des Farbtones nach gelb bzw. rot, sofern es sich um einfachere Kombinationen handelt, von den entsprechenden Farbstoffen der freien Säure leicht zu unterscheiden. Durch Behandlung des Reaktionsproduktes mit Alkalien wird die ursprüngliche 1,8,5-Amidonaphtolsulfosäure wiedergewonnen. In den Mutterlaugen finden sich jedoch geringe Anteile der entsprechenden

1,8,4 (= 5)-Dioxynaphtalinsulfosäure, welcher Umstand auf eine Nebenreaktion schließen läßt, die mit der Abspaltung von Ammoniak und der Bildung eines 1,8,4 (= 5)-Dioxynaphtalinsulfosäure-Schwefligsäureesters verbunden ist. Ausbeute ca. 90 %.

7. 1,8-Dioxynaphtalin.

Angewandt: 100 g Dioxynaphtalin,
1000 g Bisulfitlösung von 40° Bé.

Der Versuch gestaltet sich ähnlich wie unter 6. geschieht. Man erhitzt auf dem Dampfbad oder besser am Rückflußkühler. Das 1,8-Dioxynaphtalin verschwindet ziemlich rasch und wird als peri-Dioxykörper nahezu vollständig esterifiziert. Wenn dies erreicht ist, kann nach dem „sauen“ Aufarbeiten der verhältnismäßig beständige Ester durch vorsichtiges Eindampfen, wobei ein zu großer Überschuß von Säure sorgfältig zu vermeiden ist, und Aussalzen in fester Form erhalten werden. Er kombiniert im Gegensatz zum freien 1,8-Dioxynaphtalin nur sehr langsam mit Diazoverbindungen und liefert dabei im Ton abweichende Farbstoffe. Der Einwirkung von Alkalien ausgesetzt wird er unter Abspaltung von Schwefliger Säure zersetzt und das in alkalischer Flüssigkeit bekanntlich leicht oxydable 1,8-Dioxynaphtalin freigemacht. Ausbeute ca. quantitativ.

8. Resorcin.

Angewandt: 100 g Resorcin,
1000 g Bisulfitlösung von 40° Bé.

In einem 1 Liter-Rundkolben wird die Mischung auf dem Dampfbad so lange erhitzt, bis eine ausgeätherte Probe nur noch verschwindende Mengen freien Resorcins erkennen läßt. Nach dem „sauen“ Aufarbeiten des Reaktionsproduktes erhält man einen in Wasser sehr leicht löslichen Schwefligsäureester, der jedoch nicht mit einem Körper von der Formel $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{H}$ identisch sein dürfte (s. S. 71), da er beim Spalten mit Alkalien nicht, wie dies normaler Weise zu erwarten wäre, Resorcin zurückliefert, sondern der Hauptsache nach einen in Wasser leicht löslichen Körper, der infolge seiner Unlöslichkeit in Äther die Vermutung, daß man

es mit einer Sulfosäure zu tun habe, nahe legt. Die Untersuchung über diesen Punkt wird fortgesetzt werden, und dürfte insbesondere auch von der Einwirkung wäßrigen Ammoniaks auf diesen Schwefligsäureester eine Aufklärung seiner Konstitution zu erwarten sein. Ausbeute an Ester ungefähr quantitativ.

C) Einwirkung von Ammonsulfit und Ammoniak
auf Hydroxylverbindungen.

9. Naphtol.

Angewandt: 100 g β -Naphtol,

150 ccm einer wäßrigen Ammonsulfitlösung
mit ca. 40 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$,

100 ccm einer wäßrigen ca. 20 prozent. Ammoniaklösung.

Die Mischung wird nach gutem Durchrühren eingefüllt in einen Autoklaven von reichlich $\frac{1}{2}$ l Fassungsvermögen. Da das β -Naphtol sich in Ammoniak nicht auflöst, so sind für diesen Fall mit Rührwerk versehene Druckgefäße besonders geeignet. Es läßt sich die Operation aber auch ohne eine derartige Vorrichtung mit befriedigender Ausbeute durchführen. Die Bildung von β -Naphtylamin beginnt, durch die Vermittelung des Ammonsulfits, bereits bei Temperaturen um 100°. Sie wird beschleunigt durch höhere Temperaturen, doch empfiehlt es sich, nicht über 150° hinauszugehen, um die Bildung von β -Dinaphtylamin zu vermeiden. Nach beendigter Amidierung, deren Verlauf am allmählichen Verschwinden des in Natronlauge löslichen β -Naphtols leicht zu verfolgen ist, wird das Reaktionsprodukt von der Mutterlauge, die bei den nächsten Operationen immer wieder von neuem mitverwendet werden kann, getrennt. Behufs weiterer Reinigung wird das rohe β -Naphtylamin mit heißer verdünnter Natronlauge behandelt und dadurch von etwa noch vorhandenem β -Naphtol befreit, worauf man dasselbe in verdünnter Salzsäure löst, von geringen Mengen β -Dinaphtylamin abfiltriert, falls solches bei höheren Temperaturen entstanden sein sollte, und alsdann durch Soda oder besser Natronlauge wieder ausfällt. Ausbeute ungefähr quantitativ.

10. 2,7-Amidonaphtol.

Angewandt: 100 g 2,7-Amidonaphtol,
200 ccm Ammonsulfitlösung, 40 prozent.,
150 ccm Ammoniaklösung, 20 prozent.

Auch im vorliegenden Beispiel wird das Gemisch zweckmäßig in einem mit Rührwerk versehenen Autoklaven erhitzt. Der Übergang in das 2,7-Naphtylendiamin vollzieht sich zwar schon bei Temperaturen wenig über 100°, doch wird durch Steigerung der Temperatur auf 130°—140° die Reaktion beschleunigt. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis das 2,7-Amidonaphtol völlig oder bis auf geringe Reste umgesetzt ist. Da dasselbe im Gegensatz zum 2,7-Naphtylendiamin in Alkalien löslich ist, so ist dieser Punkt auch hier mit Leichtigkeit festzustellen. Das 2,7-Naphtylendiamin erhält man in Form glänzender Kristallblättchen, die durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und mit Wasser nachgewaschen werden. Zu seiner Reinigung wird das 2,7-Naphtylendiamin in verdünnter Salzsäure gelöst, von etwaigen Verunreinigungen filtriert und in überschüssige verdünnte Natronlauge einlaufen gelassen, wobei sich das Diamin abscheidet, während etwa vorhandenes Amidonaphtol in Lösung bleibt. Man saugt alsdann nochmals ab, wäscht wiederum mit Wasser nach und erhält so ein Produkt, welches in seinen Eigenschaften mit dem bereits bekannten übereinstimmt. Ausbeute ca. 90%.

11. 2,8,6-Dioxynaphtalinsulfosäure G.

Angewandt: 100 g 2,8,6-Dioxynaphtalinsulfosäure,
200 ccm Ammonsulfitlösung, 40 prozent.,
150 ccm Ammoniaklösung, 20 prozent.,
250 ccm Wasser.

Das Gemisch wird gut durchgerührt, event. um die völlige Auflösung der Dioxysäure zu beschleunigen, ein wenig erwärmt und in einem Druckgefäß so lange auf 150° erhitzt, bis die Dioxysäure nicht mehr oder nur in geringer Menge nachweisbar ist. Die Prüfung des Reaktionsproduktes erfolgt in einfachster Weise durch Kombination mit einer Diazoverbindung, z. B. p-Nitrodiazobenzol oder Diazobenzolsulfosäure. Ist

die Operation als beendet erkannt, so wird der Inhalt des Autoklaven in überschüssige verdünnte Salzsäure eingegossen und dadurch die Ausscheidung einer schwer löslichen Substanz bewirkt, die sich in jeder Beziehung mit der unter dem Namen „ γ -Säure“ bekannten 2,8,6-Amidonaphtolsulfosäure identisch erwies, woraus hervorgeht, daß nur der Ersatz einer Hydroxyl- durch die Amidogruppe, und zwar der in 2-Stellung befindlichen, stattgefunden hat (s. S. 74 f.), während die in 8-Stellung befindliche Hydroxylgruppe, trotz des überschüssigen Ammoniaks, durch die metaständige Sulfogruppe in 6-Stellung geschützt geblieben ist. Ausbeute ca. 80 %.

12. Resorcin.

Angewandt: 100 g Resorcin,
250 ccm Ammonsulfitlösung, 40 prozent.,
250 ccm Ammoniaklösung, 20 prozent.

Man erhitzt die Mischung in einem ca. $\frac{3}{4}$ l fassenden Autoklaven auf 125°—140° und zwar so lange, bis weder Resorcin noch m-Amidophenol in wesentlichen Mengen vorhanden ist, was durch Ausäthern einer Probe, erst bei ätzalkalischer und alsdann bei mineralsaurer Reaktion, festgestellt werden kann, wobei m-Phenylendiamin bzw. Resorcin in den Äther übergehen, während m-Amidophenol in der wäßrigen Lösung zurückbleibt. Das im Verlauf der Reaktion entstehende m-Phenylendiamin findet sich teilweise ölförmig ausgeschieden, teilweise in der wäßrigen Reaktionsflüssigkeit gelöst vor. Um es zu isolieren, muß es aus alkalischer Lösung mittels Äther ausgezogen werden. Ähnliche Vorgänge wie bei der Einwirkung von Bisulfit auf Resorcin, d. h. Nebenreaktionen, die wahrscheinlich mit einer Sulfierung des Benzolkerns verknüpft sind, finden bei der Einwirkung ammoniakalischen Ammonsulfits anscheinend nicht oder nur in sehr untergeordnetem Maße statt. Ausbeute ca. 80 %.

Faßt man die in der vorliegenden Abhandlung über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amido- und Hydroxylverbindungen mitgeteilten Tatsachen zusammen, so

gelangt man zu der Erkenntnis, daß dieselben zwar nach mehr als einer Richtung noch der Erweiterung und Ergänzung fähig sind, wie auch mehrfach angedeutet wurde, daß aber als ein sowohl wissenschaftlich wie technisch bemerkenswertes Ergebnis der ihnen zu Grunde liegenden Untersuchungen anzusehen sind die folgenden drei Hauptsätze:

1. Durch wäßrige Bisulfitlösungen werden aromatische Amidverbindungen unter Abspaltung von Ammoniak in neue, bisher unbekannte Substanzen übergeführt, die durch Behandlung mit verseifend wirkenden Mitteln, vorzüglich Alkalien, in Schweflige Säure und die den Amidverbindungen entsprechenden Hydroxylverbindungen gespalten werden und demgemäß als Schwefligsäureester aromatischer Hydroxylverbindungen anzusehen sind.

2. Durch wäßrige Bisulfitlösungen werden aromatische Hydroxylverbindungen in die nämlichen Schwefligsäure haltigen Substanzen wie unter 1. erwähnt übergeführt, also, der Auffassung der letzteren als Schwefligsäureester entsprechend esterifiziert.

3. Durch wäßrige Ammonsulfitlösungen in Gegenwart von Ammoniak werden aromatische Hydroxylverbindungen in die entsprechenden Amidverbindungen übergeführt, ein Vorgang, der durch eine vorhergehende Bildung von Schwefligsäureestern als vermittelt anzusehen ist.
