Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen.

9. Mitteilung:

Über das Verhalten der 2, 5, 1-Aminonaphtolsulfonsäure (A-Säure) bei den Sulfitreaktionen.

Von

Hans Th. Bucherer und **Rudolf Wahl** †.¹⁾

(Eingegangen am 31. August 1921.)

A. Theoretischer Teil.

Die Anwendung der Sulfitreaktionen²⁾ auf die A-Säure und die 2,5,1,7-Aminonaphtoldisulfonsäure lieferte in mancher Hinsicht bemerkenswerte Resultate, während die 2,1,5-Naphtylamin-disulfonsäure äußerst träge reagiert.

1. Einwirkung von Bisulfit auf die 2,1,5-Naphtylamin-disulfonsäure.

a) Versuch einer Umkochung mittels Bisulfit.

Nach den Untersuchungen von Bucherer³⁾ gelingt es, die 2,1-Naphtylaminsulfonsäure mit Hilfe der Bisulfitkochung in die 2,1-Naphtolsulfonsäure überzuführen. Hingegen hebt sich die 2,5-Naphtylaminsulfonsäure durch ihr eigentümliches Verhalten aus der Reihe ihrer Isomeren heraus. Sie reagiert auch mit großem Überschuß an Bisulfit nur sehr träge und zum Teil in Richtung der Dinaphtylaminkondensation.

¹⁾ Vgl. die Bemerkungen dies. Journ. [2] 103, 129 (1921).

²⁾ Vgl. dies. Journ. [2] 69, 49—91; 70, 345 ff. (1904); 71, 433 ff. (1905); 75, 249 ff. (1907); 77, 403 ff. (1908); 79, 369 ff. (1909); 81, 1 ff. (1919); D.R.P. Nr. 121683, 122570, 125589; Zeitschr. f. Farbenchemie u. Textilchemie III, 57, 77.

³⁾ Dies. Journ. 69, 73 (1904).

Die 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure konnte auch durch 40-stündiges Kochen mit der zehnfachen Menge Bisulfit nicht in den entsprechenden Naphtolschwefligsäureester übergeführt werden. Der Einfluß der Sulfogruppe in 5 wird hier offenbar noch durch die o-ständige Sulfogruppe verstärkt, die auch einer Dinaphtylaminbildung hinderlich zu sein scheint.

b) Versuch einer Arylierung mit Anilin und Bisulfit.

Häufig erhält die Sulfitreaktion einen Geschwindigkeitszuwachs, wenn man von der einfachen Amidierung zur Alkylierung bzw. Arylierung übergeht. Die schweflige Säure scheint in Gegenwart von Aminen energischer einzugreifen, da das Veresterungsgleichgewicht durch die Überführung von Schwefligsäureestern in die entsprechenden substituierten Aminoderivate im Sinne der Alkylierung gestört wird.

Die 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure verhält sich auch hier fast indifferent. Nach 75-stündigem Kochen mit Anilin und Bisulfit war in einer gezogenen Probe im Tone der Kupplung mit p-Nitranilin auch nicht der geringste Unterschied gegenüber dem Farbstoff der Ausgangssäure zu bemerken. Erst beim näheren Prüfen von Krystallen, die sich nach wochenlangem Stehen aus der Mutterlauge ausgeschieden hatten, zeigte sich eine geringe Nuancenverschiebung des Farbstoffes nach Violett. Durch mehrfaches Umkrystallisieren gelang es, die vermutliche Phenylaminonaphtalindisulfonsäure so weit anzureichern, daß aus den Farbreaktionen unzweideutig ihre Anwesenheit hervorging. Zu isolieren war sie bei den geringen Mengen nicht.

2. Anwendung der Sulfitreaktionen auf die A-Säure.

a) Umkochung der A-Säure mit Bisulfit.

Es war nicht von vornherein vorauszusehen, ob die Umkochung der A-Säure zur Dioxynaphtalinsulfonsäure überhaupt stattfinden würde. An und für sich reagiert sowohl die 2,1-Naphtylaminsulfonsäure als auch die 1,5-Naphtolsulfonsäure unter Bildung der betreffenden Naphtolschwefligsäureester. Ließ sich nun in diesem Falle die 5-Hydroxylgruppe leichter verestern als die 2-Aminogruppe, so lag nach den Erfahrungen über die Umkochung von Verbindungen mit zwei Auxochromen

die Wahrscheinlichkeit nahe, daß eine Umkochung der Aminogruppe nicht oder doch nur äußerst langsam eintreten würde.

H. Bucherer¹⁾ fand nämlich, daß z. B. aus 1,5-Naphtylen-diamin hauptsächlich der 1,5-Aminonaphtolschwefligsäureester entsteht; die Bildung des in geringer Menge auftretenden Dioxynaphtalinschwefligsäureesters erklärt sich durch die Annahme, daß infolge hydrolytischer Spaltung des ersten Esters freies Aminonaphtol geschaffen wird. Dieses unterliegt seinerseits dem Angriff des Bisulfit und liefert den Dioxynaphtalinmonoschwefligsäureester:

Trat hingegen bei der A-Säure die Aminogruppe zuerst in Reaktion, so wurde primär ein Ester folgender Konstitution gebildet:

Dieser müßte mit Alkali leicht die Dioxysulfonsäure liefern.

Die J-Säure läßt sich in diesem Falle nicht zum Vergleich heranziehen. Ihr Hydroxyl ist durch die m-ständige Sulfo-Gruppe vor der Veresterung geschützt²⁾, und die Umwandlung der Aminogruppe durch Bisulfit in die SO₂-Estergruppe ist daher durchaus normal.

Ein Versuch mit der A-Säure zeigte, daß Entamidierung eingetreten war. In einer alkalisch-sauer aufgearbeiteten Probe ließ sich Dioxysulfonsäure, aber auch Dioxynaphtalin nachweisen. Es ging daraus hervor, daß die 1-Sulfo-Gruppe durch die Bisulfitumkochung, d. h. durch die Esterbildung, noch labiler geworden war als in der A-Säure. Das Sauerkochen mußte

¹⁾ Dies. Journ. [2] 69, 57 (1904).

²⁾ Dies. Journ. [2] 69, 73 (1904).

also vermieden werden. Es wurde deshalb die Schweflige Säure mit CaCl_2 in der Hitze gefällt und das Reaktionsprodukt vom ausgeschiedenen CaSO_3 abgesaugt. Aus dem erkaltenden Filtrat schied sich ein gallertiger Körper aus, dessen Fällung durch geringen Sodazusatz und Aussalzen vervollständigt wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser fiel er in blendend weißen, seidigen Nadeln aus. Die Mutterlauge zeigte zwar starke Kupplungsfähigkeit, der Körper selbst jedoch kuppelte erst nach längerem Stehen der sodaalkalischen Lösung. Da er, „alkalisch-sauer“ gekocht, sowohl deutliche SO_2 -Entwicklung als auch mit diazotiertem p-Toluidin den intensiv orangeroten Farbstoff der Dioxysulfonsäure lieferte, lag die übliche Deutung dieser Säure als Monoschwefligsäureester nahe.

Ganz überraschenderweise ergab jedoch die Analyse, und zwar Natrium- und Schwefelbestimmung, unzweideutig Resultate, die für folgende Konstitution stimmten:

Es wäre dies der erste Fall, in dem ein Dischwefligsäureester eines Dioxynaphtalinabkömmlings gefunden worden ist. Nach den bisherigen Annahmen hätte eine Veresterung der zweiten Hydroxylgruppe in 5-Stellung nur nach vorheriger hydrolytischer Spaltung des erstgebildeten Esters eintreten können; Di-Ester der Naphtalinreihe¹⁾ waren bisher unbekannt.

Welches die Gründe für dieses abweichende Verhalten sind, oder ob dieser Fall das normale, die bisher zur Analyse gebrachten hingegen das infolge irgendwelcher Hinderungen schon abnorme Bild des Reaktionsganges darstellen, müßten weitergehende Versuche aufklären.

Es wären dazu die Ester derjenigen Dioxy- oder Amino-oxy-naphtaline zu untersuchen, die die Auxochrome nicht in der peri-, ortho- oder meta-Stellung zueinander enthalten, da mög-

¹⁾ Vgl. dagegen den Dischwefligsäureester des Resorcins, Z. f. angew. Chem. 17, 1073 (1904) und neuerdings Walter Fuchs u. Benno Elsner, Ber. 53, 886 (1920).

licherweise ein in diese Stellung eintretender Schwefligsäure-
rest einen ähnlichen, wenn nicht sogar stärker hemmenden
Einfluß auf weitere Veresterung ausübt als die Sulfogruppe.
Vermag doch die 1,8-Naphtolsulfonsäure (I) den Ester (II) zu
bilden, während der isomere Schwefligsäureester des 1,8-Di-
oxynaphtalins (III) gegen weitere Einwirkung von Bisulfit un-
empfindlich ist.

Durch die Bildung des Dischwefligsäureesters wurde nun
eine neue Frage aufgeworfen: Erfolgt zuerst die Veresterung
des Hydroxyls und dann die Umkochung der Aminogruppe,
oder ist die Reihenfolge umgekehrt, oder findet schließlich ein
gleichzeitiger Eingriff in beide Auxochrome statt? Mit
anderen Worten: Ist

1. der Aminonaphtolsulfonsäuremonoschwefligsäureester (II)
in einer unterbrochenen Umkochung festzustellen; oder
findet sich

2. der Dioxynaphtalinsulfonsäuremonoschwefligsäureester
(IV) in nennenswertem Betrage neben noch unveränderter
A-Säure (I) und dem Di-Ester (III); oder läßt

3. die Anwesenheit der Körper I bis IV auf ein Neben-
einanderherlaufen beider Fälle schließen?

Die qualitative und quantitative Untersuchung dieser Verhältnisse liefert den Beweis, daß der Vorgang von I über II nach III verläuft, und daß die Körper IV oder gar V während der Umkochung nur durch Verseifung bzw. Hydrolyse von III entstehen.

Die Beweisführung war folgende:

a) Von einer nach 8 Stunden unterbrochenen Umkochung wurden 10 ccm durch allmählichen Säurezusatz und Aufkochen von der SO_2 befreit, in der Kälte mit Natriumacetat und wenig Sodalösung versetzt und mit $\frac{1}{10}$ -n. Diazotoluollösung titriert. Es kuppeln I, IV und V. Verbrauch: 1,62 ccm

Darauf wurde der leicht lösliche Farbstoff ausgesalzen und abfiltriert, die Mutterlauge angesäuert und mit $\frac{1}{10}$ -n. Nitrit titriert. Es reagiert II. Verbrauch: 4,24 „

Da die Verbindungen mit freien Hydroxylgruppen schon herausgeschafft waren, so kam die Entstehung einer Nitrosoverbindung nicht mehr in Betracht. Die Diazoniumverbindung wurde durch Kupplung mit α -Naphthylamin zu einem Azofarbstoff gebunden und alsdann die ganze Lösung behufs Verseifung des vorhandenen Esters alkalisch gekocht, wobei der vorher nicht aussalzbare Farbstoff ausfiel. Er stimmte nun in Löslichkeit und Ton mit dem zum Vergleich hergestellten A-Säure-diazo- α -Naphthylaminfarbstoff überein. Die von ihm abfiltrierte Lösung verbrauchte, sauer gekocht und alkalisch mit diazotiertem p-Toluidin titriert (III reagiert infolge Verseifung als V): 15,06 „

b) Eine gleich sauer gekochte Probe verbrauchte an Nitrit für I, II, IV und V: 5,84 „

Nach dem Abstumpfen mit Acetat wurden 24,3 ccm einer α -Naphthylaminlösung gebunden, die 1,287 g in 500 ccm enthielt, entsprechend: 4,37 „

$\frac{1}{10}$ -n. Lösung. Es entstand ein völlig und leicht löslicher Farbstoff, so daß dadurch die Anwesenheit erheblicher Mengen von I, das einen unlöslichen α -Naphthylaminfarbstoff liefert, ausgeschlossen war.

Demzufolge fallen auf die Nitrosoverbindungen von IV oder V:

1,47 ccm

Auch im Falle a) ist demnach der erste Kupplungswert 1,62 wohl fast ausschließlich auf Rechnung von IV und V zu setzen. Nach dem Alkalischkochen zur Spaltung der Ester fiel auf Ansäuern der schwerlösliche α -Naphtylaminfarbstoff aus; die Mutterlauge verbrauchte, alkalisch mit p-Toluidin gekuppelt, noch

15,10 „

Daraus ergibt sich, daß nach 8-stündigem Umkochen so gut wie keine unveränderte A-Säure mehr vorhanden ist; daß ferner $20\frac{1}{2}\%$ noch auf Stufe II stehen, während von den übrigen $79\frac{1}{2}\%$ Dioxynaphtalinsulfonsäurediester $7\frac{1}{2}\%$ hydrolytisch gespalten sind, und zwar vermutlich unmittelbar zur Dioxysulfonsäure, während der Monoester IV überhaupt nicht in nennenswertem Betrage in der Lösung vorhanden ist. Darauf deutet schon die leichte Kupplung und der orangerote Ton, sowie die leichte Aussalzbarkeit des p-Toluidinazofarbstoffes von a. Der Monoester IV würde wahrscheinlich träger kuppeln und einen gelberen und schwerer aussalzbaren Farbstoff liefern.

Es käme theoretisch noch ein weiterer Monoester in Betracht, der durch Hydrolyse des Diesters entstehen könnte:

Es wurde aber davon abgesehen, diesen Körper mit in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen, da es einmal unwahrscheinlich ist, daß die in o-Stellung zur Sulfogruppe befindliche veresterte Hydroxylgruppe reaktionsfähiger ist als die in 5, und dieser Monoester würde ja doch gegenüber Diazoniumverbindungen gerade so reagieren wie der Diester, weil eine alkalische Kupplung mit einer schwachen Diazoverbindung, wie p-Toluoldiazoniumchlorid, an der 1-Sulfogruppe scheitern würde.

b) Amidierung der A-Säure.

Einen glatten Verlauf nahm die Amidierung mit Ammon-sulfit und Ammoniak. Nach 8-stündigem Erhitzen mit etwas mehr als den molekularen Mengen auf 120° im Einschlußrohr fiel eine alkalische Kupplungsprobe negativ aus. Die Umsetzung

war quantitativ verlaufen; Naphtylendiamin hatte sich nicht gebildet, ein weiterer Beweis dafür, daß das Hydroxyl in 5-Stellung leicht verestert wird.

c) Arylierung der A-Säure.

Nach den Beobachtungen Bucherers¹⁾ werden α -Naphthole und -Naphtylamine durch Umkochen mit Bisulfit und einem primären aromatischen Amin nicht in die entsprechenden aryl-substituierten Naphtylaminderivate übergeführt. Dieser Vorgang beschränkt sich vielmehr auf die β -Derivate. Für den mehr oder weniger quantitativen Verlauf der Alkylierung und Arylierung mittels Bisulfit ist eine Eigenschaft des entstehenden Produktes von Wichtigkeit, die Löslichkeit. Schwer lösliche Körper scheiden, wenn sie ausfallen, aus dem Gleichgewicht aus und entziehen sich dadurch der rückläufigen Verwandlung, der Aminabspaltung. Man kommt im Falle der Leichtlöslichkeit der Reaktionsprodukte dem Ziele durch Erhöhung der Aminmenge und Steigerung der Temperatur oder durch Zugabe von NaCl und dergl. mitunter näher.

Bei der A-Säure führte auch der fünffache Überschuß an Anilin die Reaktion nicht zu Ende. Da sich aus der Flüssigkeit nichts ausschied, hatte sich offenbar ein Gleichgewicht zwischen den Schwefligsäureestern der 2,5,1-Dioxynaphtalin-sulfonsäure und der phenylierten A-Säure eingestellt, an dem

¹⁾ Dies. Journ. [2] 71, 441 (1905).

auch längeres Kochen nichts änderte. Jedenfalls waren bei der Aufarbeitung alle vier Reaktionsprodukte zu finden, die die Überlegung verlangte:

2,5,1-Dioxy-naphtalinsulfonsäure (wenig),

2,5,1-Phenylaminonaphtolsulfonsäure (ziemlich reichlich),

und die daraus, durch Abspaltung der Sulfogruppe in 1-Stellung, entstehenden Körper:

2,5(= 1,6)-Dioxy-naphtalin (wenig),

2,5-Phenylaminonaphtol (in der Hauptsache).

Auffällig ist die weitgehende Bildung des letztgenannten Körpers. Ob dies der wesentlich längeren Dauer der Bisulfit-einwirkung oder einer besonders großen Lockerung der Sulfogruppe infolge der o-ständigen Anilino-Gruppe zuzuschreiben ist, läßt sich mit Sicherheit nicht entscheiden. Beim Versuch, die freie Phenylaminonaphtolsulfonsäure zu erhalten, traten immer wieder merkliche Mengen von ätherlöslichem Phenylaminonaphtol auf. Auch war sie von den Resten der Dioxy-sulfonsäure nicht zu trennen, deren Anwesenheit die Unmöglichkeit erklärt, eine auch nur einigermaßen farblose Lösung zu bekommen.

Das Phenylaminonaphtol wurde als Monobenzoylverbindung isoliert und zur Analyse gebracht.

d) Kondensation mit Phenylhydrazin und Bisulfit.

Die Kondensation von aromatischen Schwefligsäureestern mit Phenylhydrazin und Bisulfit, die zuerst von Bucherer und Seyde¹⁾ vorgenommen und in ihrem Reaktionsmechanismus studiert worden ist, verläuft in einer ganzen Anzahl von Fällen wesentlich verschieden von der mit Hydrazin selbst vorgenommenen Kondensation. Die letztere Reaktion soll, wie Franzen²⁾ angibt, unter Vermittlung der Hydrazinsalze des Naphtolschwefligsäureesters ausschließlich zu Naphtylhydrazinen führen. Dies wäre ein der Amidierung mit Ammonsulfit ganz analoger Vorgang.

Bucherer und Seyde hingegen stießen bei ihren Untersuchungen gelegentlich der Anwendung von Phenylhydrazin

¹⁾ Dies. Journ. [2] 77, 403 (1908).

²⁾ Habil., Heidelberg 1904.

auf einen außerordentlich komplizierten Verlauf. Welche Fülle von Zwischenkörpern angenommen werden mußten, um die Reaktion schrittweise zu erklären, zeigt das Beispiel der β -Oxy-naphtoësäure, die sich unter Abspaltung der Carboxylgruppe über den Schwefligsäureester mit Phenylhydrazin zum Phenyl-naphtylhydrazin kondensiert.

Dieses lagert unter vorübergehender Oxydation zum Azo-körper Bisulfit an:

Unter Ammoniakabspaltung geht diese Phenylnaphtylhydrazin-N-sulfonsäure endlich in eine Carbazol-N-sulfonsäure über, die unter der Einwirkung von Alkalien oder Säuren das freie Carbazol liefert:

Während die Kondensation mit aromatischen primären Aminen bei α -Naphtolschwefligsäureestern versagt¹⁾, konnten Bucherer²⁾ und Sonnenburg konstatieren, daß Phenylhydrazin auch in der α -Reihe leicht im Sinne der Erklärung von Bucherer und Seyde reagiert. Allerdings bleibt häufig — wie es den Anschein hat, besonders infolge einer Hinderung durch para- und periständige Sulfogruppen — die Reaktion in der Phase der hypothetischen Hydrazo-N-sulfonsäure stehen.

¹⁾ Bucherer, dies. Journ. [2] 71, 433 (1905).

²⁾ Dies. Journ. [2] 81, 3 ff. (1910).

In der β -Reihe sind die Zwischenprodukte schwerer zu erhalten gewesen, doch weist das Auffinden verschiedener Amino- bzw. Diaminokörper auf Hydrazoverbindungen hin, die unter dem Einfluß von Bisulfit eine Benzidin- oder Semidinumlagerung erlitten haben.¹⁾

Die Carbazolbildung erfolgt, wenn die 1-Stellung frei ist, stets nach dieser Richtung. Ist sie z. B. durch eine Sulfogruppe besetzt, so sind zwei Fälle möglich. Es wird entweder die durch das o-ständige Auxochrom von vornherein bedeutend gelockerte 1-Sulfogruppe bei der Bildung eines der zum Carbazol führenden Zwischenprodukte bzw. beim Ringschluß selbst, verdrängt, so daß ein 2,1-Phenonaphtocarbazolderivat entsteht, oder die Sulfogruppe behauptet ihren Platz und veranlaßt dadurch die Bildung eines 2,3-Phenonaphtocarbazolderivats.

Daß beide Reaktionen, die erste allerdings in geringem Maße, eintreten, haben Bucherer und Sonnenburg bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf die 2,1-Naphthylaminsulfonsäure²⁾ gezeigt. Es gelang ihnen, das 2,1-Phenonaphtocarbazol (I) zu isolieren. In der Hauptsache war 2,3-Phenonaphtocarbazol-1-sulfonsäure (II) entstanden, die übrigens eine merkliche Haftfestigkeit der Sulfogruppe erkennen ließ.

α) Carbazolbildung aus der A-Säure.

Entsprechend den von Bucherer²⁾ und Sonnenburg gemachten Beobachtungen konnte man erwarten, daß bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf die A-Säure sowohl ein 5-Oxy-2,1-Phenonaphtocarbazol (I) als auch die 5-Oxy-2,3-Phenonaphtocarbazol-1-sulfonsäure (II) entstehen würde. Doch mußte man infolge der Anwesenheit der reaktionsfähigen α -Hydroxylgruppe in 5-Stellung eine weitere Komplikation des Verlaufs gewärtigen, die sich in der Bildung eines

¹⁾ Vgl. H. Bucherer u. M. Schmidt, dies. Journ. [2] 79, 386 u. 412 (1909).

²⁾ A. a. O.

2-Amino-5,6-Phenonaphtocarbazols (III) bzw. seiner 1-Sulfonsäure, ferner eines 2,1—5,6-Diphenonaphtodicarbazols (IV) und der 2,3—5,6-Diphenonaphtodicarbazol-1-sulfonsäure (V) äußern konnte.

Außerdem hatte man noch damit zu rechnen, daß die an der 5-Stellung eingreifende Kondensation auf der Stufe der Hydrazoverbindungen stehen geblieben sein, und diese Körper die erwähnte Semidin- oder Benzidinumlagerung erlitten haben konnten.

Da der Versuch nur in kleinerem Maßstab ausgeführt worden war, mußten sich die Untersuchungen auf die qualitative Feststellung des Reaktionsverlaufs beschränken. —

Es ließen sich nun aus der bis zur beginnenden SO_2 -Entwicklung angesäuerten Reaktionsflüssigkeit sowohl direkt, als auch nach dem „Alkalisch-sauerkochen“ drei ätherlösliche Körper isolieren.

1. Ein Oxyphenonaphtocarbazol (I) vom Schmp. 215° ; es ist in NaOH mit grüner Fluoreszenz löslich, fällt auf Säurezusatz aus und kuppelt alkalisch mit p-Toluidin zu einem blau-stichig braunroten, schwer löslichen Farbstoff; Nitrit liefert eine Nitrosoverbindung. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit schwach gelber Farbe, die auf Zusatz eines Tropfens verdünnter HNO_3 in Braun umschlägt.

2. Ein basischer, hydroxylfreier Körper, der ein schwer lösliches Sulfat bildet, alkalisch nicht kuppelt, jedoch diazotierbar ist. Da ihn Kochen mit Alkalien nicht verändert, scheidet die Auffassung als Aminonaphtylphenylhydrazin aus. Vermutlicherweise liegt Körper III vor.

3. Geringe Mengen einer ätherlöslichen, alkali- und säureunlöslichen Substanz vom Schmp. 209°, die die Carbazolreaktion — vorübergehende Grünfärbung einer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure durch Zusatz von wenig verdünnter Salpetersäure — liefert. Es erscheint daher die Auffassung dieser Verbindung als 2,1—5,6-Diphenonaphtodicarbazol berechtigt.

Außer in freiem Zustand liegen die erwähnten drei Körper, wie aus ihrem erneuten Auftreten nach dem „Alkalisch-sauerkochen“ hervorgeht, vor dieser Operation auch in einer Form vor, die einen durch Alkalien leicht abspaltbaren Säurerest enthält. Dieser Bedingung entsprechen sowohl die N-Sulfonsäuren, z. B. I, als auch die Naphtolschwefligsäureester, z. B. II.

In der wäßrigen Mutterlauge, die nach dem Alkalischkochen keine Farbenveränderung bemerken ließ, also frei war von Benzolazonaphtalinderivaten, die bei dieser Operation aus Phenylnaphtylhydrazin-N-sulfonsäuren gebildet werden, befanden sich neben Dioxynaphtalinsulfonsäure spärliche Mengen eines Körpers, der mit p-Toluidin einen etwas schwerer löslichen Farbstoff lieferte als jene Dioxysäure. Da seine Ausfärbung auf Baumwolle, im Gegensatz zu den gelbroten Dioxysäurefarbstoffen, einen blauroten Ton zeigte, auch seine große Affinität zur Faser deutlich hervortrat, so dürfte man berechtigt sein, daraus auf das Vorliegen der 5-Oxy-2,3-phenonaphtocarbazol-1-sulfonsäure (II von S. 264) zu schließen.

Wenn man aus den genannten Reaktionsprodukten Schlüsse auf den Verlauf der Carbazolierung zieht, so fällt vor allem bei einem Vergleich mit der Umkochung der A-Säure durch Sulfid die überwiegende Reaktionsfähigkeit der Aminogruppe auf. Sieht man von der noch sehr hypothetischen Deutung

des diazotierbaren Körpers als (III) ab, dessen Eigenschaften übrigens auch durch das Formelbild eines 5-p-Aminophenyl-amino-2,1-naphthophenocarbazols

zu erklären wären, so spricht alles dafür, daß eine Kondensation mit der 5-Hydroxylgruppe erst nach der Carbazolbildung in 2 eintritt.

β) Carbazolbildung aus der 2,5,1,7-Aminonaphtoldisulfonsäure.

Der Zersplitterung der Reaktion, die die Carbazolierung der eigenartig konstituierten A-Säure erkennen ließ, steht bei der Behandlung der 2,5,7-Aminonaphtolsulfonsäure J mit Phenylhydrazin und Bisulfit infolge der zur Hydroxylgruppe m-ständigen schützenden SO_3H -Gruppe ein ziemlich einheitliches Resultat gegenüber. Es war daher von großem Interesse, zu erfahren, ob die um eine Sulfogruppe reichere 2,5,1,7-Aminonaphtoldisulfonsäure, die gleichzeitig ein Derivat der A- und der J-Säure ist, bei der Carbazolierung in die 5-Oxy-2,3-phenonaphtocarbazol-1,7-disulfonsäure übergehen, oder ob, unter Abspaltung der 1-Sulfogruppe, die „Carbazol-J-säure“ gebildet werden würde.

Der analytische Befund ließ nun erkennen, daß im Reaktionsgemisch Carbazolsäuren mit einem und mit 2 Atomen Schwefel vorhanden waren.

Ein gelber krystallinischer Niederschlag, der sich aus dem Reaktionsgemisch ausschied, zeigte folgende, für die Aufklärung seiner Konstitution wichtige Eigenschaften: Alkalischkochen veränderte sein Aussehen nicht, darauffolgendes Ansäuern war nur von verschwindender SO_2 -Entwicklung begleitet, die von Verunreinigungen durch Natriumsulfit oder Phenylhydrazin-N-Sulfonsäure herrühren konnte. Dagegen war der Ton der Ausfärbung des Toluidinazofarbstoffes auf Baumwolle nach dem Alkalischkochen der Abscheidung etwas klarer als der des aus dem Rohprodukt gewonnenen Farbstoffs. Der Farbstoff selbst besaß in beiden Fällen große Löslichkeit neben einer leichten

Fällbarkeit durch Salze und zog gut auf ungebeizte Baumwolle. Im Einklang mit der Löslichkeit steht das Analysenergebnis, das die Anwesenheit von zwei Sulfogruppen in der isolierten Carbazolsäure anzeigte. Auch hier scheint die Carbazolbildung eine Festigung der 1-Sulfogruppe herbeizuführen; wenigstens unterschied sich der Farbstoff aus einer mit starker Salzsäure gekochten Probe des gelben Körpers in seiner Löslichkeit nicht von dem ursprünglich erhaltenen.

Vielleicht läßt sich neben den angeführten Eigenschaften auch noch die gelbe Färbung des Körpers zu seiner Deutung als 2,3-Carbazolderivat (I) heranziehen.¹⁾

Nach dem Gesagten steht somit für den fraglichen Körper die Konstitution einer 5-Oxy-2,3-Phenonaphtocarbazol-1,7-Disulfonsäure I wohl außer Zweifel.

Aus der Reaktionsflüssigkeit ließ sich durch Ansäuern bis zur Bläuung von Kongopapier ein Niederschlag erhalten, der sich zu einem in Natronlauge leicht löslichen Harz zusammenballte. Dieses wurde aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure zum Teil wieder ausgeflockt und lieferte mit p-Toluidin einen Farbstoff, der mit trübem, blaurotem Ton auf Baumwolle zog. Nach dem Alkalischkochen kuppelte die Lösung des Harzes jedoch zu einem Azokörper, der den gleichen klaren Ton und dieselbe Löslichkeit aufwies, wie der aus (I) gewonnene.

Diese Nuancenänderung deutete auf die durch das Alkalischkochen erfolgte Abspaltung einer N-Sulfogruppe hin, so daß in dem Harz, das infolge seiner großen Löslichkeit nicht zu reinigen war, die 5-Oxy-2,3-Phenonaphtocarbazol-1,7,N-Tri-sulfonsäure (II) vorgelegen haben dürfte.

Es fand sich jedoch in der Mutterlauge nach dem „Alkalisch-sauerkochen“ auch eine Carbazolsäure, deren p-Toluidin-

¹⁾ Vgl. Bucherer u. Sonnenburg, dies. Journ. [2] 81, 29 (1910).

Farbstoff, im Gegensatz zu dem oben erwähnten, aus I dargestellten, vor allem in der Kälte eine außerordentlich geringe Löslichkeit besaß. Er zeigte im Ton der Ausfärbung und im Verhalten gegen verdünnte und konzentrierte Säuren, in der Krystallform seines aus der heißen alkalischen Lösung ausfallenden Dinatriumsalzes die weitestgehende Übereinstimmung mit dem entsprechenden Farbstoff der Carbazol-J-Säure, so daß man genötigt ist, da auch die Analyse die gleiche Zusammensetzung lieferte, der zugrunde liegenden Säure die Konstitution einer 5-Oxy-2,1-phenonaphtocarbazol-7-sulfonsäure (III) zuzuschreiben.

B. Experimenteller Teil.

1. Anwendung der Sulfitreaktionen auf die 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure.

a) Versuch einer Umkochung.

10 g 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure wurden mit 80 g Bisulfit von 40% mehrere Tage zum Sieden erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurde eine Probe nach dem Alkalisch-sauerkochen sodaalkalisch mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid versetzt. Da auch nach 40-stündigem Erhitzen noch keine Spur einer Farbstoffbildung dabei eintrat, mußte man annehmen, daß die Disulfonsäure einer Umkochung noch weniger zugänglich ist als die Dahlsche Monosulfonsäure.

b) Versuch einer Arylierung.

10 g 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure wurden mit 5 g Anilin und 50 g Bisulfit von 40% am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Auch nach 70 Stunden schien keine Arylierung eingetreten zu sein. Beim Stehen der Reaktionsflüssigkeit hatten sich nach einigen Tagen farblose Nadeln abgeschieden, die, im

Gegensatz zur Mutterlauge, mit diazot. p-Nitranilin einen etwas bläustichigeren Farbstoff zu liefern schienen. Durch wiederholtes Umkrystallisieren ließ sich in den schwer löslichen Anteilen deutlich eine Verbindung erkennen, die zur Bildung eines blauroten p-Nitranilinfarbstoffes befähigt war, doch mißglückten infolge der geringen Menge alle Versuche, ihn zu isolieren.

2. Anwendung der Sulfitreaktionen auf die A-Säure.

a) Umkochung der A-Säure zur 2,5-Dioxynaphtalin-1-sulfonsäure.

10 g A-Säure wurden mit 75 g Bisulfitlauge von 40% so lange zum Sieden erhitzt, bis eine alkalisch-sauer gekochte Probe keine Diazoverbindung mehr lieferte. Nach 18 Stunden waren nur noch Spuren der Ausgangssäure auf diesem Wege nachzuweisen. Da Sauerkochen, wie Vorversuche ergeben hatten, auch bei geringem Überschuß verdünnter Mineralsäure, Dioxynaphtalin entstehen ließ, wurde die Schweflige Säure mit CaCl_2 gefällt, CaSO_3 abgesaugt und aus der Mutterlauge durch Soda unter Vermeidung eines Alkaliüberschusses der Kalk gefällt. Beim Filtrieren des Kalkschlammes erstarrte die Mutterlauge zu einem gelatinösen Brei, der sich in heißem Wasser leicht löste. Auf Kochsalzzusatz fiel bei langsamem Erkalten ein voluminöser Körper, der in langen, reinweißen Nadeln krystallisierte. Er wurde abgesaugt, aus wenig Wasser heiß umgelöst und getrocknet. Da noch nicht alkalisch gekocht war, lag vermutlich das Alkalisalz des Schwefligsäureesters der Dioxysulfonsäure vor. Aus den Analysen ging die Konstitution eines Dischwefligsäureesters deutlich hervor:

0,2637 g gaben 0,4260 g BaSO_4 .
0,5064 g „ 0,2441 g Na_2SO_4 .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_9\text{Na}_3$:

S 22,18
Na 15,90

Gefunden:

22,18 %
15,62 „

Der Ester kuppelte, wenn man zu seiner Lösung sofort nach dem Alkalisichmachen mit Soda eine Diazokomponente gab, nicht; die nach einigem Stehen eintretende, oft schwache, aber doch deutliche Farbstoffbildung verriet die eingetretene Verseifung. Da die Mutterlangen stets kuppelten, so war wohl

beim Umlösen des Esters aus heißem Wasser, wenigstens teilweise, Hydrolyse eingetreten. Nach dem Alkalischkochen lieferte der Ester alle Reaktionen der Dioxynaphtalinsulfonsäure. Bemühungen, die Dioxysulfonsäure als solche oder in Gestalt ihrer Salze zu isolieren, waren von keinem Erfolg begleitet. Die Säure ist außerordentlich leicht löslich; dazu unterliegt sie einer tief färbenden Zersetzung, so daß auch aus äußerst konzentrierten Lösungen nur schwarzbraune Flocken ausgesalzen werden können.

Auch aus der Diazo-A-Säure erhält man an ihrer Stelle hauptsächlich das Dioxynaphtalin, da das Umkochen der ziemlich beständigen Diazoniumverbindung in der Wärme und mit starken Säuren erfolgen muß. In schwachsaurer Lösung tritt, wie zu erwarten, Kupplung mit entstandener Dioxyverbindung ein.

b) Phenylierung der A-Säure zu 2-Phenylamino-5-naphtol-1-sulfonsäure.

Wie schon erwähnt, verläuft die Phenylierung der A-Säure beim Kochen mit Bisulfit und Anilin nicht einheitlich. Das nebenher entstehende Dioxynaphtalin und seine Sulfonsäure erschweren die Gewinnung der arylierten Produkte in reiner Form ganz erheblich. Fast vollständig trat dagegen die Phenylierung ein beim Arbeiten im Einschlußrohr. Es wurden 7 g A-Säure mit 20 ccm 40% igem Bisulfit und 7 g Anilin 8 Stunden auf 103–107° erhitzt. Eine von Anilin befreite Probe zeigte nur noch Spuren einer diazotierbaren Substanz. Die Reaktionsflüssigkeit, aus der sich, abgesehen von einer verschwindenden Menge schwarzen Harzes nichts ausgeschieden hatte, wurde zur Zerstörung des SO_2 -Esters alkalisch gemacht, und das Anilin mit Wasserdampf abgetrieben. Darauf wurde die Lösung mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Unter Abscheidung reichlicher heller Flocken färbte sich die Lösung gelb. Beim Absaugen erhielt man ein dunkelgefärbtes Harz. Die Mutterlauge entfärbte sich beim Verjagen der SO_2 und schied weitere Mengen eines zähen Harzes ab. Die Niederschläge (ca. 4 g) wurden vereinigt und mit Äther ausgekocht, wobei sich bis auf einen geringen Rest alles mit blauvioletter Fluoreszenz löste. Mit Ligroin fielen aus der eingeengten

Lösung klebrige Flocken, die unlöslich in Soda und verdünnter Salzsäure, löslich in NaOH waren, mit Nitrit keine Diazoverbindung lieferten, jedoch alkalisch und sauer zu Azokörpern kuppelten, die denen des 2,5-Aminonaphtols sehr ähnelten, doch meist einen etwas bläulicheren Ton aufwiesen.

Da die klebrige Beschaffenheit des Niederschlages auch nach mehrmaligem Umlösen unter Zusatz von Tierkohle nicht schwand, wurden 2 g Phenylaminonaphtol in der zehnfachen Menge 10% iger Natronlauge gelöst und unter Eiszusatz nach Schotten-Baumann benzoiliert. Das ausgeschiedene, schwach braungefärbte Produkt (2,7 g) wurde mit Ligroin mehrfach ausgekocht und die Lösung in der Kälte stehen gelassen. Dabei schied sich das Benzoylphenylaminonaphtol in kleinen Drusen schwach gelbgefärbter Krystallnadeln aus.

Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol, etwas weniger in Eisessig und Benzol, schwer in kaltem Ligroin, unlöslich in Wasser. Beim Eingießen der Eisessiglösung in Wasser tritt eine milchige Trübung ein, aus der bei längerem Stehen farblose dünne Nadeln anschießen. Schmp. 128,5°.

0,1752 g gaben 0,5196 g CO₂ und 0,0783 g H₂O.

Berechnet für C₂₂H₁₇O₂N:

Gefunden:

C 81,89

81,10 %

H 5,04

5,00 „

Die Mutterlauge, aus der weder durch Aussalzen noch Ansäuern die Phenylaminonaphtolsulfonsäure erhalten werden konnte, wurde schwach schwefelsauer auf dem Wasserbade zur Hälfte eingedampft. Dabei entstanden unter Abspaltung einer Sulfogruppe und weiterer Hydrolyse Dioxynaphtalin und Anilin, die durch Schmelzpunkt und Kupplungsreaktionen als solche erkannt wurden.

c) Amidierung der A-Säure zur 2,5-Naphtylendiamin-1-sulfonsäure(= 1,6,5).

5 g A-Säure wurden mit 10 g 35% iger Ammoniaklösung und 10 g 40% iger Ammonsulfidlösung 8 Stunden auf 120° erhitzt. Aus der hellbraunen Lösung schied sich auf Ansäuern ein fast weißer Niederschlag der 2,5-Naphtylendiamin-1-sulfonsäure aus, der aus verwachsenen prismatischen Krystallen und rechtwinkligen Tafeln bestand (4,5 g).

Aus Wasser umkrystallisiert lieferte die Säure flache Tafeln mit Winkeln von 90 und 45°. Zugleich wurde eine Löslichkeits- und Wassergehaltsbestimmung vorgenommen. Aus 230 ccm heiß gesättigter Lösung schieden sich 0,2082 g Säure aus, die beim Trocknen auf 105° 0,0135 g Gewichtsverlust zeigten, was nahezu 1 Mol. H₂O entspricht. Im Liter waren demnach in der Hitze 0,913 g mehr gelöst als in der Kälte; die Mutterlauge ergab auf 150 ccm einen Verbrauch von 5,50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Nitritlösung, auf 1000 ccm 36,7 ccm = 0,436 g Naphtylendiaminsulfonsäure. Demnach sind im Liter kalt 0,436 g, heiß 1,349 g gelöst.

0,1836 g gaben 19,10 ccm N₂ bei 18,0° und 747,1 mm Hg.

Berechnet für C₁₀H₁₀N₂SO₃:
N 11,76

Gefunden:
11,80 %.

Die Diaminosäure liefert mit diazotiertem p-Toluidin einen braunroten Niederschlag, der heiß in Alkalien löslich ist. Er zieht gelbrot auf Baumwolle, schlägt aber mit Säuren nach Blaurot um. Die wäßrige Lösung der Säure färbt sich auf Nitritzusatz orange gelb; sie enthält, da 1 Mol. Säure 2 Mol. Nitrit verbraucht, die entsprechende Tetrazoverbindung. Kochen mit Mineralsäuren läßt das 1,6 (= 2,5)-Naphtylendiamin vom Schmp. 77,5° entstehen.

d) Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf die A-Säure.

3,0 g A-Säure wurden mit 25 g Bisulfit und 2,5 g Phenylhydrazin am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die anfangs klare Lösung schied nach einigen Stunden ein dunkel gefärbtes Öl ab, das sich im weiteren Verlauf zum Teil wieder löste. Nach 25 Stunden, als sich keine Aminogruppe mehr nachweisen ließ, oder doch nur in geringer Menge, wurde die dunkel gefärbte Lösung mehrfach ausgeäthert. Der Extrakt wurde mit NaOH durchgeschüttelt, die wäßrige Schicht angesäuert und der entstandene graue Niederschlag von 5-Oxy-2,1-Phenonaphtocarbazol abgesaugt. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther und Ligroin zeigte er den Schmp. 215°.

Bei weiterem Ausschütteln des ätherischen Auszuges mit verdünnter Schwefelsäure sammelten sich in der wäßrig-sauren

Lösung krystallinische Flocken, die in Wasser sehr schwer löslich waren. Sie wurden abgesaugt und zeigten folgende Reaktionen: Nitrit lieferte einen löslichen gelben Körper, der mit R-Salz kuppelte; Kochen mit Natronlauge veränderte den Körper nicht. Aus der Anwesenheit einer basischen, dem Fehlen einer sauren (OH) Gruppe und der Diazotierbarkeit wurde auf ein 2-Amino-5,6-carbazol geschlossen.

Die von alkali- und säurelöslichen Substanzen befreite ätherische Lösung wurde eingedampft, das zurückbleibende, halbflüssige, dunkelgefärbte Produkt mit Alkohol aufgenommen, mit Tierkohle gekocht und nach annähernder Entfärbung und Filtration aus der eingeeengten Lösung mit Ligroin gefällt. Es bildete ein hellbraunes, bei 209° schmelzendes Pulver, das sich gelb in konzentrierter Schwefelsäure löste und mit einem Tropfen verdünnter Salpetersäure die für Carbazole charakteristische, schnell verschwindende Grünfärbung lieferte (2,1-5,6-Diphenonaphto-Dicarbazol?).

Die Mutterlauge schied nach dem Alkalischsauerkochen harzige Produkte aus, die beim Ausschütteln mit Äther von diesem aufgenommen und mit NaOH und H_2SO_4 in die drei eben erwähnten Körper zerlegt wurden. Die ausgeätherte wäßrige Lösung schied bei der sodaalkalischen Kupplung mit p-Toluoldiazoniumchlorid einen orangefarbenen Farbstoff aus. Er wurde abgesaugt und in heißem Wasser gelöst. Dabei blieb ein dunkelrotbrauner Niederschlag zurück, der auch in salzfreiem Wasser eine geringere Löslichkeit aufwies, als der Farbstoff der Dioxysulfonsäure. Ganz auffällig unterschieden sich beide Farbstoffe beim Ausfärben auf Baumwolle. Während sie der letztere nur schwach orangefarben färbte, zog der schwerer lösliche Farbstoff mit einem etwas trüben blauroten Ton gut auf die Faser.

Diese Tatsache bildet bisher den einzigen Anhalt für die Annahme der Anwesenheit der in freier Form nicht isolierbaren 5 Oxy-2,3-Phenonaphtocarbazol-1-sulfonsäure.

e) Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf die 2,5,1,7-Aminonaphtoldisulfonsäure.

40 g Na-Salz der 2,5,1,7-Aminonaphtoldisulfonsäure wurden mit 200 g Bisulfit und 12 g Phenylhydrazin bis zum annähernden

Verschwinden der Diazotierbarkeit gekocht. Die tieforangegelbe Lösung schied im Laufe der 17-stündigen Einwirkung einen krystallinischen Körper aus, dessen Menge sich beim Stehenlassen des Reaktionsgemisches in der Kälte noch vermehrte. Er wurde abgesaugt, mit wenig kochsalzhaltigem Wasser gewaschen und aus möglichst wenig Wasser umkrystallisiert. Der Körper löste sich unter Verschwinden der gelben Farbe mit violetter Fluoreszenz; Alkali rief Gelbfärbung mit intensiv grüner Fluoreszenz hervor. Die schwach gefärbte konzentrierte heiße Lösung seines Natriumsalzes erstarrte beim Abkühlen zu einem Brei gelber Nadeln (2,1 g).

0,2036 g gaben 0,1992 g BaSO_4 .

Berechnet für: $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{NS}_2\text{O}_7\text{Na}_2$
S 13,9

Gefunden:
13,4 %.

Das Filtrat schied auf Sättigen mit Kochsalz noch weitere Mengen des gelben Körpers aus, die ebenfalls abgesaugt wurden, aber stark durch anorganische Salze verunreinigt waren. Aus der nun erhaltenen Mutterlauge fielen auf Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure bis zur beginnenden SO_2 -Entwicklung braune Flocken, die sich beim Absaugen zu einem Harz zusammenballten, vermutlich die 5-Oxy-2,3-Phenonaphthocarbazon-1,7,N-trisulfonsäure.

Aus der Gesamtmutterlauge ließ sich weder durch Aus-salzen, noch durch Ausäuern ein weiterer Körper isolieren. Sie wurde deshalb auf p-Toluidinazofarbstoffe verarbeitet. Neben einem leicht löslichen Farbstoff, der alle Eigenschaften des aus dem zuerst isolierten gelben Körper erhältlichen p-Toluidinfarbstoffes zeigte und der sich wegen der Schwierigkeit, ihn von Kochsalz zu befreien, nicht zur Analyse bringen ließ, gelang es, einen schwer löslichen Farbstoff zu isolieren, der sich aus verdünnter Natronlauge, in der er bei Siedehitze mäßig löslich ist, in mikrokristallinen Flocken fast völlig ausschied und durch Auswaschen mit Wasser leicht rein zu erhalten war, vermutlich der p-Toluidinfarbstoff der Carbazol-J-säure.

0,1196 g gaben 0,0586 g BaSO_4 .

Berechnet für: $\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{SO}_4\text{Na}_2$
S 6,73

Gefunden:
6,78 %.

Vergleiche mit einem aus Eisessig umkrystallisierten, reinen Farbstoff zeigten zwar zunächst deutliche Unterschiede in der Löslichkeit, jedoch schwanden diese nach der Überführung des Vergleichsfarbstoffes, der ein Mononatriumsalz darstellte, in das Dinatriumsalz. Beide Körper lösten sich in konzentrierter Schwefelsäure violettrot, beim Verdünnen veränderten die ausfallenden Niederschläge in gleicher Weise ihre Farbe von Braun über Blau nach Rot. Auch die Affinität zur Baumwollfaser ließ ebensowenig wie die Unempfindlichkeit gegen verdünnte Säuren einen Unterschied feststellen. Man ist also berechtigt, bei der Carbazolierung der 2,5,1,7-Aminonaphtoldisulfonsäure, infolge einer Abspaltung der Sulfogruppe in der 1-Stellung, neben der in der Hauptsache entstehenden 2,3-Carbazoldisulfonsäure auch die Entstehung derjenigen Carbazolmonosulfonsäure anzunehmen, die bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf die J-Säure gebildet wird.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Bei der Umkochung der 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure mit Bisulfit lassen sich folgende Phasen nachweisen:

Hervorzuheben ist das Auftreten des Dischwefligsäureesters (II).

Aus der A-Säure entstehen ferner

2. durch Amidieren mit Ammonsulfit und Ammoniak die 2,5-Naphtylendiaminsulfonsäure:

und aus dieser durch Abspaltung der Sulfogruppe das 2,5 (= 1,6)-Naphtylendiamin.

3. Durch Arylieren mit Anilin und Bisulfit bildet sich zwar zunächst vermutlich die 2-Phenylamino-5-naphtol-1-sulfonsäure (V); jedoch läßt sich nur das 2-Phenylamino-5-naphtol (VI) mit Bestimmtheit nachweisen:

4. Durch Kondensation der A-Säure mit Phenylhydrazin und Bisulfit erhält man neben der 5-Oxy-2,3-Phenonaphtocarbazon-1-sulfonsäure (VII) das 5-Oxy-2,1-Phenonaphtocarbazon (VIII) und vermutlich ein 2,1-5,6-Diphenonaphtodicarbazon (IX):

5. Ebenso wie mit A-Säure liefert auch die Kondensation von Phenylhydrazin und Bisulfit mit der 2,5,1,7-Aminonaphtol-disulfonsäure die Bestätigung früherer Ergebnisse, wonach β -Naphthylamin-(Naphthol-)derivate mit einer durch eine SO_3H -Gruppe besetzten 1-Stellung sowohl ein 2,3- als auch, unter Eliminierung des Substituenten in 1, ein 2,1-Carbazon zu liefern imstande sind. Demgemäß entsteht aus der oben genannten Disulfonsäure neben der 5-Oxy-2,3-Phenonaphtocarbazon-1,7-disulfonsäure (X) zum geringen Teil auch die 5-Oxy-2,1-Phenonaphtocarbazon-7-sulfonsäure (XI):