

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

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

von

Hans Th. Bucherer und Franz Seyde.

5. Mitteilung.

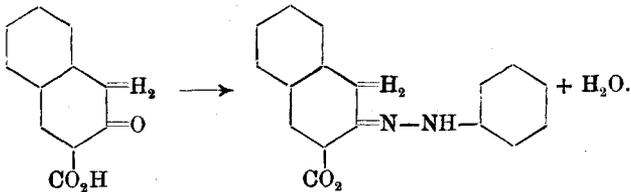
1. Allgemeiner Teil.

Einwirkung von Hydrazinen auf β -Naphtole
in Gegenwart von Bisulfit.

Im Verlauf der Untersuchung über die Darstellung aryl-substituierter β -Naphtylamine nach der Sulfitmethode¹⁾ wurden auch die Kondensationsprodukte aus Hydrazinen (Phenylhydrazin, p-Tolyldiazin) und β -Oxynaphtoesäure bzw. β -Naphtol in den Kreis der Betrachtung gezogen. Nach den bisherigen Erfahrungen sollte unter gleichzeitiger Abspaltung der Carboxylgruppe ein symmetrisches Phenylnaphtylhydrazin von der Formel β -C₁₀H₇-NH-NH-C₆H₅ entstehen. Die Reaktion spielt sich jedoch nicht in dem hier angedeuteten Sinne ab; wenigstens bleibt sie nicht beim Diarylhydrazin stehen, sondern es treten weitere Umlagerungen und Kondensationen ein. Neben einem Diaminoprodukt, über das später berichtet werden wird, entstand in der Hauptsache (unter Ammoniakabspaltung) das Natriumsalz einer Sulfonsäure. Nach dem Ergebnis der Analyse enthält dieser Körper außer einer Sulfongruppe nur ein Stickstoffatom. Der Erkenntnis dieses Produktes gelang es erst näher zu kommen, als sich bei der Behandlung desselben

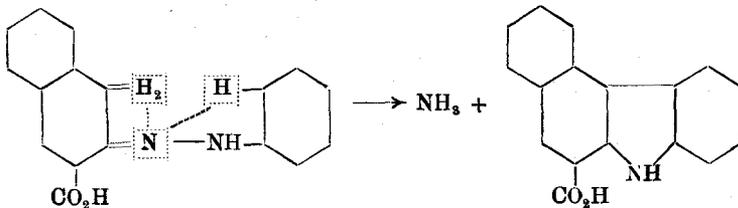
¹⁾ Bucherer u. Stohmann, dies. Journ. [2] 71, 433—451 und Bucherer u. Seyde, dies. Journ. [2] 75, 249—293.

mit Mineralsäuren in der Wärme zeigte, daß die Sulfongruppe äußerst leicht abspaltbar ist und dadurch ein schwefelfreier, in weißen Nadeln kristallisierender Körper vom Schmelzpunkte 135° erhalten werden kann, der sich durch Analyse, Eigenschaften und Schmelzpunkt als identisch mit dem Phenonaphthocarbazol von Schöpfff erwies. Schöpfff¹⁾ erhielt bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf β -Oxynaphtoesäure bei ca. 170° unter Wasser- und Ammoniakabspaltung eine Phenylnaphtylcarbazoncarbonsäure. Die β -Oxynaphtoesäure reagiert hierbei in ihrer tautomeren Form als Ketonssäure²⁾, wonach die Kondensation sich durch folgende Formeln veranschaulichen läßt:



Hydrazone aus Ketonen, die neben Carbonyl ein Methyl oder Methylene enthalten, werden nun bei höherer Temperatur unter Mitwirkung von Kondensationsmitteln in alkylierte Indole umgewandelt: Fischersche Indolsynthese.³⁾

Der gleiche Fall tritt bei der Schöpfffschen Synthese in 2. Phase ein; freilich vollzieht sich die Umwandlung ohne besonderes Kondensationsmittel:



Durch Destillation der Phenonaphthocarbazoncarbonsäure über Zinkstaub im Wasserstoffstrome gelangte Schöpfff zum freien Phenylnaphtylcarbazon, für das er den zu niedrigen

¹⁾ Ber. 29, 265.

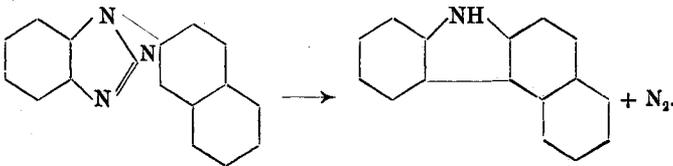
²⁾ Ber. 28, 3100 (Möhlau).

³⁾ Ber. 19, 1563; Ann. Chem. 236, 116.

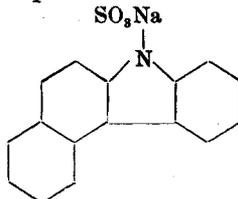
Schmelzp. 120° angibt. Japp und Maitland¹⁾ fanden denselben richtig zu 135° . Diese erhielten das Phenonaphtocarbazol durch Erhitzen von β -Naphtol und Phenylhydrazin, wobei sie als Kondensationsmittel Phenylhydrazinchlorhydrat zusetzten, während ohne Anwendung des letzteren die Bildung des Carbazols nicht eintrat.

Die meisten bisherigen Carbazol-Synthesen sind auf die Darstellung einiger bestimmter Carbazole beschränkt. Eine Carbazolsynthese, die zwar einer allgemeineren Anwendung fähig, jedoch wesentlich umständlicher, als die in dieser Arbeit beschriebene ist, hat Ullmann²⁾ aufgefunden.

Die Phenaziminobenzolderivate zersetzen sich beim Erhitzen unter Stickstoffentwicklung und liefern das entsprechende Carbazol, z. B. entsteht das 1,2-Naphtocarbazol bei der Destillation des Phenylaziminonaphtalins auf 360° — 450° , ein Vorgang, der sich durch folgendes Schema veranschaulichen läßt:



Das bei der oben geschilderten Darstellungsweise erhaltene Carbazol aus β -Oxynaphtoesäure und Phenylhydrazin in Gegenwart von Bisulfit ist vor der Behandlung mit Salzsäure mit einer Sulfongruppe verbunden gewesen. In Anbetracht ihrer leichten Abspaltbarkeit kann es wohl als zweifellos angesehen werden, daß dieselbe sich nicht im aromatischen Kern, sondern am Stickstoff befindet. Sonach liegt hier als primäres Hauptprodukt das Natriumsalz der Sulfaminsäure des Phenonaphtocarbazols von der Konstitution



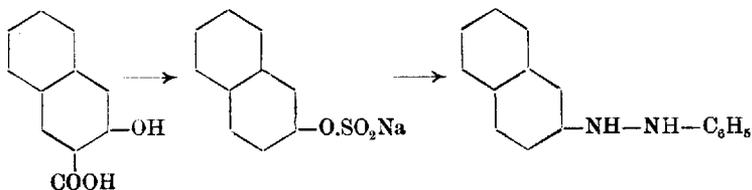
vor, was auch durch die Analyse bestätigt werden konnte.

¹⁾ Proc. Chem. Soc. 17, 176 u. Chem. Centr. 1901, II, 427.

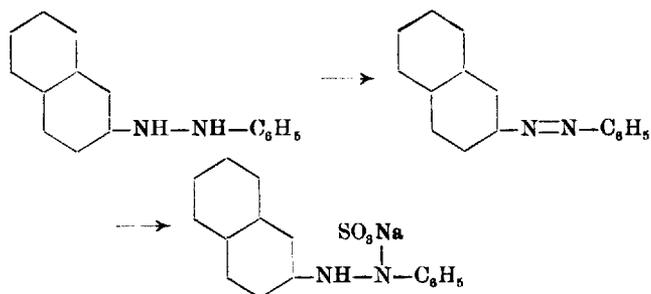
²⁾ Ann. Chem. 332, 82 ff.

Die Bildung des sulfaminsauren Salzes des Phenonaphtocarbazoles erfolgt nicht unmittelbar, sondern die eingehendere Prüfung des Reaktionsverlaufs macht die Annahme mehrerer Zwischenprodukte nötig:

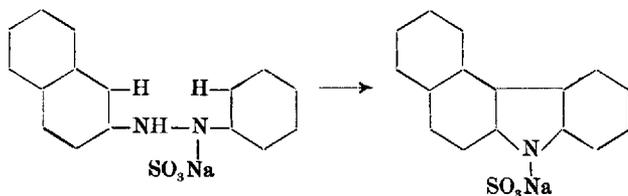
Die β -Oxynaphtoesäure kondensiert sich mit Phenylhydrazin unter Vermittelung des Schweflignsäureesters des β -Naphtols zum Naphtylphenylhydrazin; gleichzeitig wird die Carboxylgruppe durch Bisulfit abgespalten:



Der gebildete Hydrazokörper erleidet eine vorübergehende Oxydation, und an das Oxydationsprodukt lagert sich ein Molekül Natriumbisulfit an:

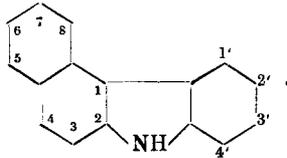


Nunmehr vollzieht sich unter Ammoniakabspaltung eine der Fischerschen Indolsynthese analoge intramolekulare Indolkondensation, indem ein Stickstoffatom des ursprünglichen Hydrazins als Ammoniak austritt und eine neue unmittelbare Bindung zwischen dem Phenyl- und Naphtylkern eintritt. Es bildet sich das sulfaminsaure Salz des Phenonaphtocarbazols.



Endlich wird durch Behandlung dieses Körpers mit Mineralsäuren die Sulfongruppe abgespalten unter Bildung des freien Phenonaphtocarbazols.

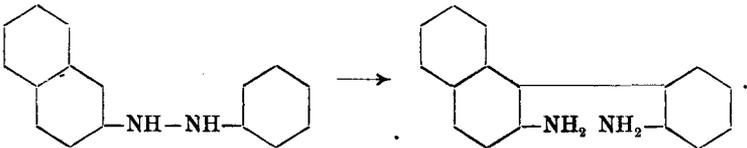
Gemäß dem Schema:



sind die entstehenden Körper als 1,2-Phenonaphtocarbazole aufzufassen.

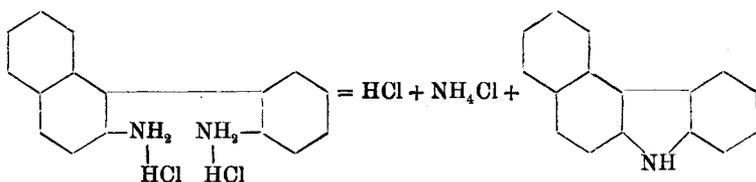
Während der Bisulfitreaktion lagert sich ein geringer Teil der Sulfaminsäure in eine kernsubstituierte Sulfonsäure um.

Neben der oben geschilderten Hauptreaktion verläuft noch in sehr geringem Maße eine Nebenreaktion, die man wohl als Beweis für die Entstehung des obigen 1. Zwischenproduktes betrachten kann. Der Hydrazokörper von der Formel $C_{10}H_7-NH-NH-C_6H_5$ erleidet nämlich zum geringen Teil bei der Einwirkung des Bisulfits eine Art Benzidinumlagerung. Da im Naphtalinkern eine para-Stelle zum Hydrazorest nicht frei ist, so muß das Zusammengreifen des β -Naphtyl- und Phenylkernes in ortho-Stellung zum Hydrazorest, und zwar an dem α -Kohlenstoffatom erfolgen:



Der Benzolkern könnte sich mit der ortho- und mit der para-Stellung an dieser Umlagerung beteiligen. Es gelang jedoch, für die ortho-Stellung beider Amidogruppen einen strikten Beweis zu liefern.¹⁾ Erhitzt man das Chlorhydrat des Diaminophenyl- α -naphtalins über seinen Schmelzpunkt auf $180^\circ-200^\circ$, so zerfällt es glatt in Salzsäure, Chlorammonium und das Phenonaphtocarbazol vom Schmelzp. 135° .

¹⁾ Ber. 36, 4155.



Der ursprüngliche Körper, eine ziemlich starke Base, ist daher als ein *o,o'*-Diaminophenyl- α -naphtalin zu betrachten.

Daß Bisulfit zu der geschilderten Art von Benzidinumlagerung befähigt ist, wurde übrigens durch einen besonderen Versuch mit Hydrazobenzol festgestellt. Dieses geht bei längerer Behandlung mit Bisulfit in der Hitze in Benzidin über.

Die eben geschilderte Synthese des Phenonaphtocarbazols scheint großer Ausdehnung fähig zu sein, indem nicht nur an Stelle von Phenylhydrazin andere substituierte Hydrazine, z. B. *p*-Tolyhydrazin, treten können, sondern auch das β -Naphtol und seine Derivate können durch andere, gegenüber Sulfiten reaktionsfähige Verbindungen ersetzt werden.

2. Experimenteller Teil.

Kondensation von 2,3-Oxynaphtoësäure und Phenylhydrazin.

1,2-Phenonaphtocarbazol-N-sulfonsäure.

19 g β -Oxynaphtoësäure, in Alkali gelöst, wurden mit 11 g Phenylhydrazin und 120 ccm Bisulfit (36 procent.) am Rückflußkühler gekocht, bis mit Mineralsäure keine Carbonsäure und mit Benzaldehyd nur noch Spuren von Phenylhydrazin nachweisbar waren. Hierzu war 18stündiges Erhitzen erforderlich. Beim Stehen in der Kälte schieden sich aus der dunkelbraunen Lösung hellgelbe kristallinische Massen ab, die abgesaugt und mit Kochsalzlösung gewaschen wurden. Aus der Mutterlauge ließ sich mit Kochsalz noch eine gewisse Menge carbazolsulfaminsaures Natrium aussalzen. Beim Lösen der Abscheidung in heißem Wasser hinterblieb ein geringer, etwas öligler Rückstand (a), der an der Luft erhärtete und dann

leicht zerreibbar war. Die mit wenig Alkali versetzte wäßrige Lösung ließ sich durch Kochsalz fast quantitativ in Form viereckiger mikroskopischer Blättchen aussalzen. Die Ausbeute an ausgesalzenem Produkt betrug 17,5 g = 70% der Theorie.

Beim Lösen des sulfaminsauren Salzes in heißem Alkohol hinterblieb ein kristallinischer Rückstand (b), dessen Untersuchung später beschrieben ist. Aus der alkoholischen Lösung kristallisierte das sulfaminsaure Natrium beim längeren Stehen ziemlich vollständig in schönen weißen Nadelchen aus, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes konnte in der Kälte durch vorsichtigen Zusatz von Mineralsäure die freie Sulfaminsäure erhalten werden. Diese kristallisierte aus der schwach sauren Lösung beim Stehen in weißen Blättchen, die sich beim Aufbewahren schnell blaugrün färbten. Zusatz von konzentrierter Säure bewirkte schon in der Kälte eine teilweise Abspaltung der Sulfongruppe.

- I. 0,1458 g Substanz gaben bei 20° und 756 mm 5,5 ccm N.
- II. 0,3353 g Substanz gaben 0,0727 g Na_2SO_4 .
- III. 0,2950 g Substanz gaben 0,2121 g BaSO_4 .

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{NSO}_2\text{Na}$:	Gefunden:
M = 319	
N = 4,38	4,29 %
Na = 7,21	7,01 „
S = 10,03	9,86 „

In der Sulfit-haltigen Mutterlauge des sulfaminsauren Natrons ließ sich das abgespaltene und an schweflige Säure gebundene Ammoniak beim Kochen mit Alkali leicht nachweisen.

Die Sulfaminsäure bildet ein in Wasser verhältnismäßig schwer lösliches Baryumsalz, das auf Zusatz von Baryumchlorid zur Lösung des Natriumsalzes kristallinisch ausfällt.

- 0,2381 g Substanz gaben 0,0753 g BaSO_4 .

Berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Ba}$:	Gefunden:
M = 729	
Ba = 18,79	18,59 %

Der in Wasser unlösliche Rückstand (a), 0,8 g eines braunen Pulvers, wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und dadurch vom unlöslichen Schmutz getrennt. Durch Alkali als bräunliches, kristallinisches Pulver gefällt, wurde er nach dem

Trocknen aus absolutem Alkohol unter Anwendung von Tierkohle mehrere Male umkristallisiert. Es schied sich, besonders beim Stehen, in schönen, glänzenden, säulenförmigen Nadelchen vom Schmelzp. 154° aus, die in Alkohol eine schöne blaue Fluorescenz zeigten.

I. 0,1785 g Substanz gaben bei 18° und 758 mm 18,8 ccm N.

II. 0,1063 g Substanz gaben 0,8194 g CO_2 und 0,0591 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$: M = 234 Gefunden:

C = 82,05 81,94 %

H = 5,98 6,17 „

N = 11,96 12,18 „.

Dieses o, o'-Diaminophenyl- α -naphthalin ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Mit Mineralsäuren bildet es in Wasser leicht lösliche Salze, woraus die Base durch Alkalien und Natriumacetat als weißes, kristallinisches Pulver gefällt wird. Durch Diazotierung und Kombination der entstandenen Tetrazoverbindung mit einer sodaalkalischen R-Salzlösung entstand ein löslicher roter Farbstoff, wahrscheinlich die Tetrasulfonsäure eines Disazofarbstoffes. Der Farbstoff fixierte sich rot auf Wolle, ungebeizte Baumwolle wurde jedoch nur schwach rot angefärbt.

Durch Erhitzen des o, o'-Diaminophenyl- α -naphthalins über seinen Schmelzpunkt auf 160° — 200° im Ölbade wurde Ammoniak abgespalten unter Bildung des Phenonaphtocarbazols vom Schmelzp. 135° . Diese Abspaltung von Ammoniak fand leicht und vollständig ohne Verkohlen und sonstige Nebenreaktionen bei Verwendung des salzsauren Salzes des o, o'-Diaminophenyl- α -naphthalins statt. Es spalteten sich Chlorammonium, das sich als Sublimat an den Gefäßwänden absetzte, und freie Säure ab, die mit Ammoniak Nebel bildete. Der Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt, um etwa noch vorhandenes, unverändertes Diaminoprodukt zu entfernen, welches jedoch nicht nachgewiesen werden konnte. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol und Wasser zeigte der Körper den Schmelzp. 135° des Phenonaphtocarbazols.

Die Darstellung der Acetylverbindung durch Erhitzen des o, o'-Diaminophenyl- α -naphthalins mit Essigsäureanhydrid gelang nicht. Es wurde beim Eingießen in Wasser ein weißes, schmieriges Produkt erhalten, das nicht zur Kristallisation zu

bringen war. Die geringen Ausbeuten (etwa 0,4 g reine Substanz), in denen der Diaminokörper stets erhalten wurde, verhinderten eine weitere Untersuchung dieser Verbindung.

Der beim Lösen des sulfaminsauren Natriums in Alkohol hinterbleibende Rückstand (b) war in heißem Wasser löslich und daraus durch Säuren in mikroskopischen, spießigen, weißen Nadeln fällbar. Der Körper stellt offenbar eine Kernsulfonsäure des Carbazols dar, die wohl durch Umlagerung der Sulfaminsäure entstanden sein dürfte. Die Frage der Stellung der Sulfongruppe (wahrscheinlich im Naphtalinkern) muß vorläufig offen gelassen werden. Die Sulfonsäure bildet ein in heißem Wasser mit blauer Fluorescenz leicht, in kaltem Wasser schwer lösliches Natriumsalz. p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid kuppelt mit schwach violetter Farbe, während die Sulfaminsäure des Carbazols keinerlei Kombinationsvermögen zeigt.

0,1610 g Substanz gaben bei 19° und 751 mm 6,75 ccm N.

Berechnet für $C_{16}H_{11}NSO_3$:

M = 297

N = 4,71

Gefunden:

4,72 %.

Abspaltung der Sulfongruppe aus der Phenonaphtocarbazol-N-sulfonsäure.

Die Sulfaminsäure ist gegen verdünnte Mineralsäuren in der Kälte sehr beständig, auch durch Kochen mit Wasser wird sie nicht zersetzt. Konzentrierte Säuren fällen schon bei wenig erhöhter Temperatur (40°–50°) ein Gemisch der freien Sulfaminsäure und des durch Spaltung entstandenen Carbazols. Durch Erwärmen mit konzentrierten oder längeres Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren auf dem Wasserbade wird die Sulfongruppe quantitativ abgespalten, wobei sich das Phenonaphtocarbazol in Nadelchen abscheidet. Durch dieses Verhalten wird es ermöglicht, aus den Mutterlaugen der Sulfaminsäure durch einfaches Erhitzen mit Salzsäure alle darin noch verbliebenen Reste von Sulfaminsäure in Form der Carbazolbase abzuscheiden. Bei dieser Art der Behandlung der Carbazol-sulfonsäure mit Säuren konnte eine Umlagerung in eine im Kern substituierte Sulfonsäure nicht beobachtet werden. Das hierbei als einziges Reaktionsprodukt faßbare Phenonaphtocarbazol wurde zu seiner vollkommenen Reinigung in Alkohol

heiß gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in Form schöner, weißer Nadeln vom Schmelzp. 135° gefällt.

- I. 0,1645 g Substanz gaben bei 18° und 745 mm 9,33 ccm N.
 II. 0,1526 g Substanz gaben 0,4946 g CO₂ und 0,0751 g H₂O.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₁ N:	Gefunden:
M = 217	
C = 88,48	88,40 %
H = 5,06	5,43 „
N = 6,45	6,41 „

Das Carbazol hat nur sehr schwache basische Eigenschaften, insofern als es z. B. in Benzollösung mit gasförmiger Salzsäure kein Chlorhydrat gibt. Zum Vergleich mit dem Carbazol, das Schöpff dargestellt hatte, wurden noch das aus Benzol in roten Nadeln kristallisierende Pikrat und die aus absolutem Alkohol in Blättchen vom Schmelzp. 149° kristallisierende Acetylverbindung dargestellt.

Kondensation von β -Naphtol mit Phenylhydrazin.

Um das Verhalten von β -Naphtol gegen Phenylhydrazin in Gegenwart von Bisulfit zu prüfen, wurde folgender Versuch angestellt: 7,2 g β -Naphtol und 5,5 g Phenylhydrazin wurden mit 60 ccm Bisulfit (36proz.) und 30 ccm Wasser erst am Rückflußkühler und sodann wegen starken Stoßens in einem 130° heißen Ölbad mehrere Tage lang erhitzt, bis mit Benzaldehyd im Reaktionsgemisch kein Phenylhydrazin mehr nachweisbar war. Es wurden dieselben Körper wie im vorigen Versuch (mit β -Oxynaphtoësäure) erhalten, doch waren die Ausbeuten an Sulfaminsäure geringer; sie betragen nur 46% der Theorie.

Umlagerung des Hydrazobenzols durch Bisulfit in Benzidin.

(Vgl. Einleitung S. 408).

Hydrazobenzol wurde längere Zeit mit verdünntem Bisulfit (1:1) auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach zweimaligem Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin zeigte der Körper den konstanten Schmelzp. 122° des Benzidins.

Durch die Unlöslichkeit seines Sulfates, sowie durch die Farbstoffbildung beim Diazotieren und Kombinieren mit alka-

lischer R-Salzlösung wurde er weiter als Benzidin identifiziert. In der Sulfitmutterlauge konnte eine lösliche Sulfonsäure nicht nachgewiesen werden.

Kondensation

von p-Tolyldiazin und 2,3-Oxynaphtoësäure.

2'-Methyl-1,2-Phenonaphtocarbazon-N-sulfonsaures Natrium.

Der Ansatz von 8,5 g gereinigter β -Oxynaphtoësäure (in Alkali gelöst), 6,1 g p-Tolyldiazin und 60 ccm Bisulfit (36° B \acute{e}) wurde am Rückflußkühler 8—9 Stunden lang erhitzt. Beim Erkalten schieden sich Kristalle aus, die nur Spuren von β -Naphtol und p-Tolyldiazin enthielten. In der Mutterlauge war ebenfalls neben β -Naphtol nur wenig p-Tolyldiazin nachweisbar; auch erwies sich die Mutterlauge als vollkommen frei von Tolunaphtocarbazolsulfonsäure, da beim längeren Erhitzen einer Probe mit Mineralsäure keine Bildung des freien Carbazols zu bemerken war. Die aus Nadeln bestehende kristallinische Ausscheidung wurde aus heißem, etwas alkalihaltigem Wasser (um β -Naphtol zu binden) umkristallisiert. Das Natriumsalz der Sulfaminsäure wurde nach zweimaliger Kristallisation in langen, weißen, feinen Nadeln gewonnen. Aus den wäßrigen Mutterlauge(n) konnte die noch darin enthaltene Sulfaminsäure durch Kochsalz vollständig in Form von sternartig gruppierten Nadelchen ausgesalzen werden.

0,2102 g Substanz gaben bei 22° und 752 mm und 7,9 ccm N.

Berechnet für $C_{17}H_{13}NSO_2Na$: Gefunden:

M = 333

N = 4,20

4,21 %.

Durch Kochen des sulfaminsauren Natriums mit mäßig konzentrierter Salzsäure wurde die Sulfongruppe vollkommen abgespalten, wobei sich das entsprechende Carbazol in weißen Nadelchen ausschied. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol zeigte der Körper den Schmelzp. 181° des 2'-Methyl-1,2-Phenonaphtocarbazols, das von Ullmann bereits aus p-Tolylaziminonaphtalin dargestellt worden ist.¹⁾

Dresden, im Februar 1908.

¹⁾ Ann. Chem. 332, 103.