

~~PATENTANMELDUNG. K. 5732. K. 22. KINZELBERGER & Co. IN PRAG.~~

~~Verfahren zur Darstellung der  $\beta$ -Naphtylamin- $\gamma$ - und  $\delta$ -Monosulfosäure.~~

~~Vom 20. August 1887. — Angelegt am 31. October 1887.~~

~~I 50 kg  $\beta$ -Acetnaphtalid werden in 250 kg Schwefelsäure von 66° Bé. bei einer zwischen 20 und 30° C. liegenden Temperatur unter fortwährendem Rühren eingetragen.~~

~~Die erst ziemlich consistente Mischung wird nach Verlauf von 3 bis 4 Tagen dünnflüssig.~~

~~Rühren wirkt auf die Dauer der Sulfonirung günstig ein. Sobald durch eine Probe der Endpunkt der Sulfonirung erkannt ist, trägt man die Sulfoschmelze in 1000 l Wasser ein und erhitzt während einer Stunde zum Sieden. Die sich in reichlicher Menge ausscheidende Sulfosäure ist die  $\gamma$ -Monosulfosäure des  $\beta$ -Naphtylamins.~~

~~H. 50 kg  $\beta$ -Acetnaphtalid werden in 300 kg auf 140° C. erhitzte Schwefelsäure von 66° Bé eingetragen und während 1 bis 1½ Stunden auf 150 bis 160° erhitzt.~~

~~Gegen Ende der Sulfonirung macht sich eine nicht unbedeutende Abspaltung von Essigsäure bemerkbar.~~

~~Zeigt eine Probe den Endpunkt der Sulfonirung an, so trägt man die Schmelze in 1000 l Wasser ein, wobei sich unter lebhafter Essigsäureentwicklung direkt die  $\delta$ -Sulfosäure des  $\beta$ -Naphtylamins abscheidet.~~

~~Patent-Anspruch:~~

- ~~1. Darstellung von  $\beta$ -Naphtylamin- $\gamma$ -monosulfosäure durch Sulfonirung von  $\gamma$ -Acetnaphtalid bei Temperaturen nicht über 30° C.~~
- ~~2. Darstellung von  $\beta$ -Naphtylamin- $\delta$ -monosulfosäure durch Eintragen von  $\beta$ -Acetnaphtalid in auf 140° C. erhitzte Schwefelsäure von 66° Bé und nachfolgendem Erhitzen auf 150 bis 160° C.~~

No. 27346. KL. 22. LOUIS FREUND IN ST. LUDWIG (OBER-ELSASS).

Verfahren zur Darstellung von Amidonaphtalinsulfosäuren und von Azofarbstoffen aus denselben.

Vom 24. Februar 1883.

(Uebertragen auf Badische Anilin- und Sodafabrik.)

Die vorliegende Erfindung bezweckt die Umwandlung der beiden bei der Behandlung des Naphtalins mit überschüssiger Schwefelsäure in höherer Temperatur entstehenden, als Alpha- und Beta- unterschiedenen Naphtalindisulfosäuren in Amidonaphtalindisulfosäuren und die Verwendung der auf diese Weise hergestellten Amidonaphtalindisulfosäuren für die Fabrikation von Farbstoffen.

Amidonaphtalindisulfosäuren oder Naphtylamindisulfosäuren sind, wie es scheint, auch schon auf anderen Wegen erhalten worden. (Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, S. 821.)

Die aus dieser Säure erhaltene Diazoverbindung wurde mit folgenden Basen und Phenolen combinirt:

Diphenylamin, Naphtylamin, Phenol, Resorcin;

$\alpha$ -Naphtol,  $\beta$ -Naphtol und Aethern der Phenole.

Wie nun aus dem Schlusssatz der dortigen Mittheilung hervorgeht, sind diese angeführten Azofarbstoffe in Wasser nicht löslich, sondern nur alkohollöslich, denn der Schlusssatz heisst:

„Die mit den Sulfosäuren der Phenole erzeugten Farbstoffe sind in Wasser löslich.“

Die Farbstoffe, welche die Diazoverbindung der nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Amidonaphtalindisulfosäure mit obigen Basen und Phenolen giebt, sind jedoch in Wasser leicht löslich und unterscheiden sich also hierin vortheilhaft von den oben erwähnten.

Die an genanntem Orte aufgeführte

Naphtylamindisulfosäure ist ein Derivat des  $\alpha$ -Naphtylamins.

Die aus Naphtalindisulfosäure hergestellte Amidonaphtalindisulfosäure ist jedoch ein Derivat des  $\beta$ -Naphtylamins und werden hierfür folgende Beweise vorgebracht.

Durch Kochen der wässerigen sauren Lösung der Diazonaphtalindisulfosäuren erhält man eine Naphtoldisulfosäure. Das Natriumsalz dieser Naphtoldisulfosäure ist in Alkohol von 80° Tralles sehr leicht löslich und giebt, mit Diazoxylidin combinirt, einen Farbstoff, welcher vollständig identisch ist mit dem Farbstoff aus Diazoxylidin und dem in Alkohol von 80° Tralles leicht löslichen Salze der  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure.

Der analoge Farbstoff aus  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure ist in alkalischer Lösung gelb, in saurer jedoch blauroth, hat also Eigenschaften, welche eine Verwechslung mit den entsprechenden Derivaten des  $\beta$ -Naphtols unmöglich machen.

Ueberhaupt zeigen die Naphtylamindisulfosäure und die daraus hergestellte Naphtoldisulfosäure in keiner Beziehung das Verhalten der  $\alpha$ -Derivate. Alle bis jetzt bekannten Sulfosäuren des  $\alpha$ -Naphtylamins geben, mit Salpetersäure behandelt, entweder Binitronaphtol oder Binitronaphtolmonosulfosäure.

Andererseits lassen sich alle Sulfosäuren des  $\alpha$ -Naphtols durch entsprechende Behandlung mit Salpetersäure ebenfalls in dieselben Produkte überführen.

Die nach diesem Verfahren hergestellte Naphtylamindisulfosäure und Naphtoldisulfosäure zeigen ein solches Verhalten nicht und sind also auch dadurch als  $\beta$ -Derivate charakterisirt.

### 1. Darstellung der Amidonaphtalindisulfosäuren.

Als Ausgangsmaterial verwende ich die freie Naphtalinalpha- und Naphtalinbetadisulfosäure oder deren Salze, jede für sich oder ein Gemisch derselben.

Durch Behandlung von Naphtalin mit überschüssiger Schwefelsäure bei einer Temperatur von 160 bis 200° C. erhält man beide Naphtalindisulfosäuren, welche mittelst des Kalksalzes mit Leichtigkeit getrennt werden können.

Die freien Säuren oder beliebige Salze derselben lassen sich durch Behandlung mit

Salpetersäure oder einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure oder mit Nitraten und Schwefelsäure in Mononitroprodukten überführen, welche, der Reduction unterworfen, die entsprechenden Amidonaphtalindisulfosäuren liefern.

#### I. Beispiel.

20 kg Naphtalin werden mit 100 kg concentrirter Schwefelsäure 8 bis 10 Stunden auf 160 bis 200° erhitzt; hierauf lässt man erkalten und trägt unter Vermeidung allzu grosser Temperaturerhöhung 40 kg Salpetersäure von 50 % oder die entsprechende Menge eines Nitrates ein. Nach Verlauf einiger Stunden wird die Reactionsmasse in 200 l Wasser eingetragen und mit Eisenfeilspänen reducirt.

Durch Behandeln mit Kalkmilch erhält man die Kalksalze der Amidonaphtalindisulfosäuren, welche durch Eindampfen concentrirt und dann verwendet werden können.

#### II. Beispiel.

33 kg naphtalindisulfosaures Natron werden in 50 kg concentrirter Schwefelsäure gelöst und 25 kg Salpetersäure oder die entsprechende Menge eines Nitrates langsam eingetragen. Die weitere Verarbeitung ist dieselbe, wie oben angegeben.

### 2. Darstellung der Farbstoffe.

a) Die Diazoverbindungen der so hergestellten Amidonaphtalindisulfosäuren verbinden sich sehr leicht mit Phenolen, Oxyphenolen, deren Aethern, Homologen und Sulfosäuren, mit primären, secundären und tertiären aromatischen Basen, deren Homologen und Sulfosäuren, ferner mit Amidoazokörpern, deren Homologen und Sulfosäuren.

b) Im Weiteren verbindet sich die Amidonaphtalindisulfosäure mit den Diazoverbindungen des Anilins, dessen Homologen und Sulfosäuren, mit den Diazoverbindungen des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylamins, dessen Homologen und Sulfosäuren, mit den Diazoverbindungen des Amidoazobenzols, dessen Homologen und Sulfosäuren. Alle diese Azoverbindungen sind Farbstoffe, welche in Wasser leicht löslich sind.

#### I. Beispiel.

Eine Lösung von 30 kg der nach oben beschriebenen Verfahren hergestellten Amidonaphtalindisulfosäure in 300 l Wasser wird mittelst 6,9 kg Natriumnitrit in die Diazo-

verbindung übergeführt, um sie in eine mit Eis gekühlte alkalische Lösung von 9,4 kg Phenol in 100 l Wasser einlaufen zu lassen. Der Farbstoff ist gelborange und wird ausgesalzen.

Wenn man das Phenol ersetzt durch 10,5 kg Anisol oder 12,5 kg Orcin, 11 kg Resorcin, 20 kg Benzylresorcin, so erhält man Farbstoffe von Rothorange bis Braunorange.

### II. Beispiel.

Ponceaurothe Farbstoffe erhält man aus obiger Menge der Diazoverbindung mit 14,4 kg Naphtol, 17,2 kg Naphtoläthyläther, 22,4 kg Naphtolsulfosäure, 30,4 kg Naphtoldisulfosäure, 16 kg Dioxynaphtalin.

### III. Beispiel.

Man lässt die oben angegebene Menge der Diazoverbindung in die salzsaure Lösung einer der nachstehend angegebenen Basen einlaufen. Vor dem Aussalzen wird alkalisch gemacht.

- 9,3 kg Anilin,
- 10,5 " Toluidin,
- 11,7 " Xylidin,
- 17,2 " Sulfanilsäure,
- 18,6 " Xylidinsulfosäure,
- 18,0 " Amidoazobenzol,
- 26,0 " Amidoazobenzolmonosulfosäure,
- 34,0 " Amidoazobenzoldisulfosäure.

Diese Verbindungen ergeben bordeauxrothe bis violette Farbstoffe.

- 14,3 kg  $\alpha$ -Naphtylamin,
- 14,3 "  $\beta$ -Naphtylamin,
- 30,3 " Amidonaphtalindisulfosäure,
- 12,1 " Dimethylanilin,
- 12,1 " Monäthylanilin,
- 15,9 " Diphenylamin,
- 23,9 " Diphenylaminsulfosäure.

Diese Verbindungen ergeben gelbbraune bis rothbraune Farbstoffe.

### IV. Beispiel.

In eine alkalisch gehaltene Lösung von 30 kg Amidonaphtalindisulfosäure in 300 l Wasser lässt man langsam die Diazoverbindungen nachstehender Körper einfließen;

der Farbstoff entwickelt sich sofort oder erst beim Ansäuern mit Essigsäure. Diese Farbstoffe stimmen im wesentlichen überein mit den schon angegebenen aus Diazonaphtalindisulfosäure gewonnenen Basen.

Man verwendet also die Diazoverbindung von:

- 9,3 kg Anilin,
- 10,5 " Toluidin,
- 11,7 " Xylidin,
- 17,2 " Sulfanilsäure,
- 18,6 " Xylidinsulfosäure,
- 18,0 " Amidoazobenzol,
- 26,0 " Amidoazobenzolmonosulfosäure,
- 34,0 " Amidoazobenzoldisulfosäure,
- 14,3 "  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylamin,
- 30,3 " Amidonaphtalindisulfosäure.

Die Diazonaphtalindisulfosäure geht beim Erhitzen in wässriger Lösung in eine Naphtoldisulfosäure über. Diese liefert orange, ponceaurothe bis bordeauxrothe Farbstoffe mit den Diazoverbindungen des Anilins, dessen Homologen und Sulfosäuren, des Amidoazobenzols, dessen Homologen und Sulfosäuren, des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylamins und dessen Sulfosäuren.

### Patent-Anspruch:

Die Herstellung von Amidonaphtalindisulfosäuren durch Reduction der in Nitroprodukte übergeführten Naphtalindisulfosäuren, sowie ferner die Herstellung von Farbstoffen aus den so gewonnenen Amidonaphtalindisulfosäuren durch Einwirkung der Diazoverbindungen derselben auf die unter 2 a angeführten Körper oder durch Einwirkung der Amidonaphtalindisulfosäuren auf die Diazoverbindungen der unter 2 b angeführten Körper.

E. P. 1883 No. 1069.

Näheres über die nach obiger Vorschrift dargestellte  $\beta$ -Naphtylamindisulfosäure oder die daraus gewonnenen Farbstoffe ist nicht bekannt geworden. Bezüglich der durch Sulfuriren von  $\beta$ -Naphtylamin darstellbaren Disulfosäure (vergl. D. R. P. No. 35019\* S. 382).