

die Zuckeracetylverbindungen etwas löslich), in verdünnter Essigsäure, Alkohol und Aether, dagegen löslich in einem heissem Gemisch von Alkohol und Essigäther, aus dem sie beim Erkalten als Pulver ohne deutliche Krystallform ausfallen. Von Fehling'scher Lösung werden sie nicht verändert.

Halle, Laboratorium der landwirthschaftlichen Versuchsstation.

72. W. v. Miller: Rouge Français.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Wenn heutzutage ein neuer Farbstoff ohne Patentschutz auf dem Markte erscheint, so kann man wohl annehmen, dass dessen Zusammensetzung der wissenschaftlichen Untersuchung gewisse Schwierigkeiten entgegenzusetzen vermag. Natürlich werden gerade solche Körper das Interesse der Chemiker in besonderem Grade erregen.

Ein solcher Farbstoff kommt seit geraumer Zeit unter dem Namen „Rouge Français“ von Frankreich aus in den Handel und hat schon allenthalben die Aufmerksamkeit der Techniker auf sich gezogen. Ich verdanke der Güte des Hrn. Martius eine Probe dieses Handelsprodukts, dessen Untersuchung ich im Nachfolgenden der Gesellschaft mittheilen möchte.

Dieser Farbstoff stellt ein undeutlich krystallisirtes, ziegelrothes Pulver dar, das in kaltem Wasser löslich ist und Wolle schön scharlachroth anfärbt. Beim Anreiben des Farbstoffs mit wenig Wasser bemerkt man indess auch gelbe Schlieren, so dass ich bald zur Ueberzeugung kam, es müsse hier ein Gemenge zweier Farbstoffe, eines rothen und eines gelben, vorliegen. Beim Erhitzen blähte sich die Substanz auf nach Art der Pharaoschlange und hinterliess als Aschenrückstand Natronsalze mit all den Verunreinigungen, welche dem rohen Aetznatron zukommen. Dieses Verhalten sowie der Nachweis von Stickstoff und Schwefel machten es wahrscheinlich, dass ich das Natronsalz von Azofarbstoffen vor mir hatte, die ein oder mehrere Sulfoxyle enthielten.

Ich suchte zunächst die Componenten dieser Farbstoffe kennen zu lernen, indem ich sie durch Kochen mit Wasser¹⁾ und Zinkstaub reducirte. Die Azofarbstoffe spalten sich bei dieser Reaction bekanntlich unter Wasserstoffaufnahme an der doppelt gebundenen Stickstoffkette und liefern die Componenten als Amidverbindungen. So giebt

¹⁾ Es ist besser, Wasser statt Salzsäure anzuwenden. Die Reduction geht ebenso gut von Statten, ohne dass sich Zinksalze bilden, welche die Untersuchung der Reductionsprodukte erschweren.

z. B. Chrysoïdin ($C_6H_5N \equiv N \cdots C_6H_3(NH_2)_2$) bei der Reduction Anilin und Triamidobenzol.

Nach längerem Kochen filtrirte ich vom Zinkstaub und konnte aus dem Filtrat zwei Säuren gewinnen, die beide Stickstoff und Schwefel enthielten. Die eine war schwer löslich in Wasser und gab beim Erhitzen mit Alkalien den Geruch nach Naphtylamin. Die Analyse ergab die Zusammensetzung der Naphtylaminsulfosäure:

	Berechnet für $C_{10}H_9NSO_3$	Gefunden
C	53.81	54.16
H	4.36	4.44
N	6.28	6.9

Aus der Mutterlauge dieser Säure liess sich eine zweite gewinnen, die sich durch ihre Eigenschaften (sie krystallisirte in rhombischen Tafeln und gab beim Erhitzen mit Natronkalk Anilin) und analytische Zahlen als Sulfanilsäure erwies.

	Berechnet für $C_6H_7NSO_3$	Gefunden
C	41.62	41.79
H	4.0	4.24.

Den Zinkrückstand befeuchtete ich mit Ammoniak und extrahirte ihn mit Aether. Dieser nahm eine Substanz auf, die offenbar sehr empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft war, denn die ätherische Lösung dunkelte rasch und hinterliess beim Verdunsten einen harzigen, dunkelbraunen Rückstand, der sich einer weiteren Reinigung unzugänglich erwies.

Endlich mag noch erwähnt werden, dass beim Destilliren des alkalisch gemachten Reductionsproduktes mit Wasserdampf Spuren von Anilin und Ammoniak übergingen, so dass man auf eine weitgehende Reductionsfähigkeit dieser Azokörper schliessen darf.

Es hatten sich demnach als Reductionsprodukte neben Spuren von Anilin und Ammoniak hauptsächlich zwei Sulfosäuren gebildet, Naphtylaminsulfosäure und Sulfanilsäure, und ausserdem ein undefinirbares, harziges Produkt. Um die ursprünglichen Farbstoffsäuren zu isoliren, versetzte ich das Handelsprodukt mit Salzsäure und krystallisirte die dunkelrothe Ausscheidung so lange aus Weingeist unter Zusatz von Salzsäure um, bis ich einheitlich aussehende Krystallnadeln erhielt. In diesen hatte sich, wie Färbversuche ergaben, der gelbe Gemengtheil des Farbstoffs angehäuft; eine völlige Trennung vom rothen erwies sich als unmöglich.

Diese Nadeln nahmen beim Trocknen bei 100° einen grünen Metallschimmer an, waren schwefel- und stickstoffhaltig und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet für		Gefunden	
$C_{17}H_{15}N_2O_4S$	$C_{16}H_{12}N_2O_4S$		
59.48	58.54	59.56	59.83
4.37	3.66	4.22	4.20
9.33	9.76	—	9.89.

Eine Verbindung der ersten Formel konnte entstanden sein aus Diazonaphtylaminsulfosäure und einem der Kresole oder dem Anisol. Die der zweiten Formel aus Diazosulfanilsäure und Naphtol, wodurch bekanntlich ein gelber Farbstoff entsteht. Die letzte Annahme schien mir trotz der schlechter stimmenden Zahlen ¹⁾ die richtige, denn obwohl obige Phenole mit Diazonaphtylaminsulfosäure auch gelbe Farbstoffe lieferten, so kam doch mit grösserer Wahrscheinlichkeit die Naphtylaminsulfosäure dem rothen Farbstoff zu. Einen solchen erhält man, wenn man Diazonaphtylaminsulfosäure mit β -Naphtol zusammenbringt, und es lag nun die Vermuthung nahe, dass das Rouge Français in der Weise hergestellt worden ist, dass man auf ein diazotirtes Gemenge von Sulfanilsäure und Naphtylaminsulfosäure β -Naphtol hatte einwirken lassen.

Eine Reindarstellung der rothen Farbstoffsäure ist nicht möglich, dagegen gelingt deren Isolirung in der Form des Kalksalzes. Ich bemerkte, dass, während die Barytsalze beider Säuren in heissem Wasser schwer löslich waren, das Kalksalz des gelben Farbstoffs entschieden leichter löslich war als das des rothen, und ich kochte deshalb den Niederschlag, den die beiden Farbstoffe mit Chlorcalcium gaben, so lange mit heissem Wasser aus, bis ich im Rückstand schöne, rothe Nadeln behielt, die allem Anscheine nach einheitlich waren.

Diese Krystalle sind sehr schwer wasserfrei zu bekommen und äusserst schwer verbrennlich. Nach mehrtägigem Trocknen bei 170—200°, wobei sie allmählig einen grünen Metallschimmer annahmen, wurden sie analysirt und gaben Zahlen, welche genügend auf das Kalksalz einer Naphtolazonaphtalinsulfosäure stimmten:

	Berechnet für $\text{Ca}(\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{SO}_4)_2$	Gefunden
C	60.45	59.87
H	3.27	3.94
Ca	5.03	4.81.

Es erübrigte nun noch, in diesen Farbstoffen die Anwesenheit von β -Naphtol zu constatiren, das bei der Reduction als Amidonaphtol abgespalten worden sein musste. Zum Theil war dieser Körper offenbar in die wässrige Lösung gegangen, welche an der Luft rasch eine dunkelbraune Farbe annahm, zum grössten Theil aber beim Zinkrückstand geblieben, aus dem ich ihn in oben beschriebener Weise durch Aetherextraction als dunkles Harz gewann. Dieses Harz liess sich zwar nicht reinigen, aber es gab eine sehr schöne Farbenreaction mit concentrirter Schwefelsäure. In dieser löste es sich mit smaragdgrüner Farbe, die bei gelindem Kochen in ein prachtvolles Indigblau,

¹⁾ Eine geringe Beimengung von Naphtolazonaphtalinsulfosäure, welcher die Zahlen: C = 68.49 pCt. H = 3.70 pCt. zukommen, musste natürlich den Kohlenstoff wesentlich herunterdrücken.

dann in ein etwas schmutziges Weinroth übergang. Zum Vergleich reducirte ich den Farbstoff Mandarin, dessen einer Component bekanntlich β -Naphthol ist in gleicher Weise, zog den Zinkrückstand mit Aether aus und behielt nach dem Verdunsten desselben ein dunkles Harz, welches mit concentrirter Schwefelsäure genau dieselben Farbenerscheinungen zeigte. Es dürfte wohl mit dieser Reaction die Anwesenheit von β -Naphthol in Azofarbstoffen leicht nachzuweisen sein.

Rouge Français ist demnach ein Gemisch der Natronsalze zweier Farbstoffsäuren:

einer gelben von der Formel $\text{SO}_3\text{H} \cdots \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdots (\beta)\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$ und
einer rothen - - - $\text{SO}_3\text{H} \cdots \text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2 \cdots (\beta)\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$.

Beide Farbstoffsäuren krystallisiren in Nadeln und liefern schwer lösliche Barytsalze. Von den Kalksalzen ist das der gelben Säure in heissem Wasser leicht, das der rothen schwer löslich.

Mischt man 30 Theile des gelben mit 70 Theilen des rothen Farbstoffs zusammen und färbt mit diesem Gemenge, so erhält man genau dieselbe Nüance wie mit Rouge Français.

Berlin, Januar 1880.

73. P. Melikoff: Ueber Oxyacrylsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 7. Februar; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die von mir aus Acrylsäure durch directe Addition von Unterchlorigsäure erhaltene Monochlormilchsäure ¹⁾ spaltet leicht die Elemente der Salzsäure ab und geht in eine Säure über, deren empirische Zusammensetzung der Pyrotraubensäure entspricht, von dieser letzteren aber sich durch ihre Eigenschaften unterscheidet. Ich schlage vor, diese Säure Oxyacrylsäure zu nennen. Um sie zu erhalten, setzte ich zu der mit 2—3 Th. Alkohol verdünnten Chlormilchsäure allmählig kalte, alkoholische Kalilösung, während die Mischung fortwährend abgekühlt und öfter geschüttelt wurde. Zuerst wird Chlorkalium und nach einiger Zeit werden auf den Wänden des Gefässes kugel- oder nierenförmige, aus kleinen, nadelförmigen Prismen bestehende Krystallaggregate abgeschieden. Nach dem Erkalten und vollständigen Abscheiden des erwähnten Kalisalzes wird der Niederschlag abfiltrirt, einige Mal mit kaltem Alkohol gewaschen und zwischen Fliesspapier gepresst. Um die letzten Spuren Aetzkali zu entfernen, schüttelt man die Masse mit Alkohol, leitet Kohlensäure ein und zieht darauf das oxyacrylsäure Kalium mit heissem Alkohol aus. Beim Erkalten der abfiltrirten Lösung scheidet sich dasselbe auf den Gefässwänden in

¹⁾ Diese Berichte XII, 2227.