

kann mithin als:

Aethylen(β)naphtylanilidoäther $C_2H_4 \left\langle \begin{array}{l} O C_{10} H_7 \\ N H C_6 H_5 \end{array} \right.$
bezeichnet werden.

Das α -Naphthol scheint etwas schwieriger zu reagiren, als die β -Verbindung, dennoch gelingt es bei analoger Behandlung mit Aethylenbromid einen Körper zu erhalten, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus 96 procentigem Alkohol in schönen, weissen Krystallblättchen anschießt, nach dem Trocknen jedoch etwas grau wird, und dessen Schmelzpunkt bei 125—126° liegt. Die Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	84.06 pCt.	84.08 pCt.
H	5.65 -	5.73 - ,

so dass die neue Verbindung als Aethylen(α)dinaphthyläther aufgefasst werden muss, von gleicher Zusammensetzung, wie die β -Verbindung: $C_2H_4 \left\langle \begin{array}{l} O C_{10} H_7 \\ O C_{10} H_7 \end{array} \right.$.

Ich hoffe in einiger Zeit weitere Mittheilungen machen zu können.

470. Peter Griess: Ueber β -Naphtholdisulfosäuren und Dioxy-naphthalindisulfosäure.

(Eingegangen am 27. Oktober.)

Die nachstehende Untersuchung habe ich schon vor längerer Zeit, ja zum Theil schon vor einigen Jahren, und zwar vorzugsweise aus technischen Rücksichten ausgeführt. Ich veröffentliche dieselbe jetzt — so unvollständig sie auch sein mag —, weil ich in Erfahrung gebracht habe, dass die Bearbeitung dieser Säuren auch von anderer Seite in Angriff genommen worden ist.

I. β -Naphtholdisulfosäuren.

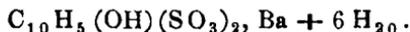
Soweit meine Versuche reichen, sind nur zwei isomere β -Naphtholdisulfosäuren darstellbar, und zwar bilden sich dieselben stets, wenn β -Naphthol mit der zwei- bis dreifachen Menge gewöhnlicher starker, oder besser rauchender Schwefelsäure bei einer Temperatur von 100—110° so lange behandelt wird, bis sich in der entstandenen, braunen Lösung kein unverändertes β -Naphthol mehr nachweisen lässt. Selbstverständlich geht der Bildung der β -Naphtholdisulfosäuren diejenige der β -Naphtholmonosulfosäure ¹⁾ voraus, und hat man bei der Reaktion die

¹⁾ Diese Säure ist bereits von Schaeffer beschrieben worden. Ann. Chem. Pharm. 152, 296.

Temperatur nur wenig über 100° steigen lassen, so kann letztere sogar noch in überwiegender Menge in dem Produkte der Einwirkung enthalten sein. Die Trennung aller dieser Säuren von einander gründet sich auf die sehr ungleiche Löslichkeit ihrer Baryumsalze in Wasser und lässt sich in folgender Weise ausführen. Das rohe, viel überschüssige Schwefelsäure enthaltende Gemisch derselben wird mit einer hinreichend grossen Menge Wasser verdünnt, dann kochend heiss mit kohlen-saurem Baryum gesättigt und filtrirt, worauf sich beim Erkalten das naphtholmonosulfosaure Baryum in weissen, glänzenden Blättchen ausscheidet, während die Baryumsalze der beiden β -Naphtholdisulfosäuren in Lösung verbleiben. Zur Entfernung des ersteren wird nun wiederum filtrirt, das Filtrat mit Thierkohle möglichst entfärbt und dann soweit eingedampft, bis es beim Erkalten zu einer gallertartigen Masse erstarrt, die aber nach und nach krystallinisch wird und ein Gemisch der Baryumsalze der beiden β -Naphtholdisulfosäuren darstellt. Es ist zweckmässig, die Trennung dieses Gemisches erst dann zu unternehmen, nachdem dessen Krystallisation möglichst weit fortgeschritten ist. Behandelt man dann dasselbe mit einer nicht zu grossen Menge von kaltem Wasser, so bleibt das eine der beiden Salze zum grössten Theile ungelöst und kann nach dem Abfiltriren durch Umkrystallisiren rein erhalten werden, während das andere mit der grössten Leichtigkeit von dem Wasser aufgenommen wird. Es ist einigermaassen langwierig das letztere Salz krystallisirt zu bekommen, indem mitunter Wochen darüber vergehen, bis die beim Eindampfen seiner Lösung sich bildende Gallerte den festen Zustand annimmt. Ist dieses aber endlich geschehen, und wird dann das Salz tüchtig zwischen Fliesspapier gepresst, so lässt es sich hernach ebenfalls ohne besondere Schwierigkeit durch öfteres Umkrystallisiren vollständig rein gewinnen. Ich möchte die Disulfosäure, welche dem schwer löslichen Baryumsalze entspricht, als β -Naphthol- α -disulfosäure und diejenige des leicht löslichen Salzes als β -Naphthol- β -disulfosäure bezeichnen.

1) β -Naphthol- α -disulfosäure, $C_{10}H_5(OH)(SHO_3)_2$.

Sie wird dargestellt, indem man aus einer wässrigen Lösung ihres Baryumsalzes das Baryum genau durch Schwefelsäure ausfällt, darauf filtrirt und dann das Filtrat nahezu zur Trockene eindampft, worauf sie beim Erkalten im Exsiccator in weissen, seidenglänzenden, an der Luft zerfliesslichen Nadeln anschießt. Auch in Alkohol ist dieselbe sehr leicht löslich, ganz unlöslich dagegen in Aether. Sie hat einen stark sauren Geschmack und erleidet, wenn man sie einer höheren Temperatur aussetzt, eine vollständige Verkohlung.

β -Naphtol- α -disulfosaures Baryum,

Wie bereits oben erwähnt, schießt es in nadelförmigen Krystallen an. Es ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem und fast unlöslich in Alkohol.

0.510 g, zwischen Fliesspapier getrocknet, verloren bei $190^\circ = 0.101$ g Wasser.

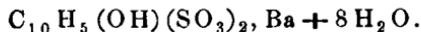
0.409 g, bei 190° getrocknet, gaben 0.214 g schwefelsaures Baryum.

	Obige Formel verlangt	Gefunden
6 H ₂ O	19.75 pCt.	19.80 pCt.
Ba	31.21 -	30.77 -

Natriumsalz. Dasselbe wurde durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Natrium dargestellt. Es krystallisiert in der Regel in zeisiggrünen, traubenförmig vereinigten Warzen, die ihrerseits wieder aus sehr kleinen Nadelchen zusammengesetzt sind. Schon von kaltem Wasser wird es sehr leicht aufgenommen, wogegen es in Alkohol, auch selbst in sehr verdünntem, nur sehr wenig löslich ist. Analysirt habe ich dasselbe nicht. Versetzt man seine wässrige Lösung, oder auch die des zuvor beschriebenen Salzes, mit basisch essigsaurem Blei, so entsteht ein weisser Niederschlag; salpetersaures Silber dagegen bewirkt keine Fällung.

2) **β -Naphtol- β -disulfosäure, $C_{10}H_5(OH)(SHO_3)_2$.**

Sie wird aus ihrem Baryumsalze genau wie die zuvor beschriebene Säure abgeschieden. Auch in allen anderen Eigenschaften stimmt sie mit der α - β -Säure fast vollständig überein, es sei denn, dass die seideglänzenden Nadeln derselben noch leichter an der Luft zerfliesslich sind, als diejenigen der letzteren Verbindung.

 β -Naphtol- β -disulfosaures Baryum,

Dasselbe krystallisiert in sehr kleinen, weissen Prismen, welche dadurch ausgezeichnet sind, dass sie schon von kaltem Wasser mit der allergrössten Leichtigkeit aufgenommen werden. Alkohol, selbst sehr verdünnter, löst sie dagegen nur sehr schwer.

0.551 g, zwischen Fliesspapier getrocknet, verloren bei 160° 0.135 g Wasser.

0.3435 g, bei 160° getrocknet, gaben 0.179 g schwefelsaures Baryum.

	Obige Formel verlangt	Gefunden
8 H ₂ O	24.70 pCt.	24.50 pCt.
Ba	31.21 -	30.64 -

Natriumsalz. Es krystallisirt in weissen, scharf ausgebildeten, rhombischen Täfelchen, oder Prismen, die ebenfalls in Wasser sehr leicht löslich sind, ausserdem aber auch von verdünntem Alkohol ziemlich leicht aufgenommen werden; in welch' letzterer Beziehung sie von dem entsprechenden α - β -Salz sehr charakteristisch verschieden sind. Basisch essigsaures Blei bewirkt in seinen Lösungen ebenfalls einen Niederschlag.

Bemerken möchte ich hier noch, dass sowohl die Salze der α - β -Säure, als auch diejenige der β - β -Säure in wässriger Lösung eine blaugrüne Fluorescenz zeigen, die auf Zusatz von Ammoniak bedeutend verstärkt wird.

Ein besonders wichtiges Verhalten zeigen die beiden β -Naphtholdisulfosäuren den Diazoverbindungen gegenüber, indem sie sich damit zu zum Theil sehr schönen und werthvollen Farbstoffen vereinigen, deren technische Verwerthung bekanntlich der Firma Meister, Lucius & Brüning patentirt wurde, obwohl zu bemerken ist, dass auf die Verwendung dieser Säuren oder doch eines Gemisches derselben zu gleichem Zwecke früher schon mehrfach von anderer Seite hingewiesen worden war¹⁾. Interessant ist es noch, dass diese Azofarbstoffe sich bezüglich ihrer färbenden Eigenschaften sehr abweichend zeigen, je nachdem sie vermittelt der α - β - oder β - β -Säure erhalten wurden. Während nämlich aus der ersteren Säure meist tiefroth- oder violettfärbende Farbstoffe entstehen, liefert die zweite Säure solche, die vorzugsweise orangene oder hellrothe Farbentöne erzeugen. Es ist den HH. Meister, Lucius & Brüning zuzuschreiben, diesen auch praktisch wichtigen Unterschied beider β -Naphtholdisulfosäuren zuerst erkannt zu haben, vorausgesetzt natürlich, dass die technischen Produkte, deren Natriumverbindungen sie in ihrem Patente als R und G unterscheiden und auf welche sich ihre Beobachtungen beziehen, wirklich der von mir beschriebenen α - β - und β - β -Säure entsprechen.

II. Dioxynaphtalindisulfosäure, $C_{10}H_4(OH)_2(SHO_3)_2$.

Die Darstellung dieser Säure geschieht durch Erwärmen einer Mischung von 1 Theil Dioxynaphtalin, $C_{10}H_6(OH)_2$ ²⁾, und 2 Theilen englischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Nachdem alles Dioxynaphtalin verschwunden ist, wird die entstandene, tiefbraune Lösung mit sehr viel Wasser vermischt, kochend heiss mit kohlen-saurem Ba-

¹⁾ Von mir in meinem englischen Patente vom 4. Oktober 1877 und von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, in ihrem Reichspatent vom 12. März 1878. Das bezügliche Meister, Lucius & Brüning'sche Reichspatent datirt vom 24. April 1878.

²⁾ Nach Darmstädter und Wichelhaus dargestellt. Ann. Chem. Pharm. 152, 306. Die zu meinem Versuche nöthige Quantität verdanke ich der Güte des Hrn. Dr. Caro.

ryum neutralisirt, filtrirt und das Filtrat dann bis zur Krystallbildung eingedampft. Nach 12stündigem Stehen werden die ausgeschiedenen Krystalle des Dioxynaphtalindisulfosauren Baryums von der Mutterlauge getrennt und dann durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser mit Anwendung von Thierkohle gereinigt. Die Dioxynaphtalindisulfosäure wird im freien Zustande gewonnen, wenn man dieses Baryumsalz mit einer äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryums und genügendem Eindampfen der Lösung schießt sie beim Erkalten in weissen Nadeln, oder Blättchen an. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber an feuchter Luft nicht zerfliesslich.

Baryumsalz, $C_{10}H_4(OH)_2(SO_3)_2, Ba + 2H_2O$.

Wie oben dargestellt, bildet es weisse, sehr kleine Körnchen oder mikroskopische Blättchen, welche selbst in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich sind. Salzsäure zeigt keine Einwirkung darauf.

0.319 g, zwischen Fliesspapier getrocknet, verloren bei 160° 0.025 g Wasser.

0.294 g, bei 160° getrocknet, gaben 0.151 g schwefelsaures Baryum.

	Obige Formel verlangt	Gefunden
$2H_2O$	7.33 pCt.	7.34 pCt.
Ba	30.11 -	30.20 -

Auch die Dioxynaphtalindisulfosäure liefert mit Diazoverbindungen bemerkenswerthe, gelbe, rothe und violette Farbstoffe, welche jedoch in der Regel nicht ganz so schön sind, als diejenigen, welche vermittelt der β -Naphtalindisulfosäuren erhalten werden. Berücksichtigt man ferner noch, dass das Dioxynaphtalin und folglich auch seine Disulfosäure einigermaassen schwierig in grossen Quantitäten darstellbar sind, so dürfte für diesen Farbstoff kaum eine grosse technische Verwendung in Aussicht stehen.

471. J. Zimmermann: Azoverbindungen des Paramononitrodiphenyls.

(Eingegangen am 28. Oktober.)

Azoxydiphenyl.

Die Darstellung des Diphenyls geschah nach der von Berthelot angegebenen Methode; zur Ueberführung desselben in die Mononitroverbindung wurde es in Eisessig, der auf $60-70^{\circ}$ erwärmt war, gelöst und durch rauchende Salpetersäure, die mit der gleichen Menge