

als primäres Phosphat hinzu. Nachdem man 30 ccm Wasser zugegeben, schüttelt man von Zeit zu Zeit, um einen gleichmässigen Brei zu erhalten, und lässt über Nacht stehen.

Darauf giesst man die Flüssigkeit ab und presst das Orthotoluidin aus dem phosphorsauren Paratoluidin heraus. Man hebt das Orthotoluidin von der wässrigen Lösung ab, filtrirt und rectificirt es.

Das auf diese Weise gewonnene Orthotoluidin enthält keine mit der Methode von Rosenstiehl nachweisbaren Mengen von Paratoluidin.

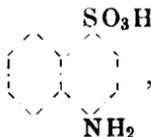
Grössere Versuche zur Trennung der Toluidine nach diesem Verfahren habe ich im Mai d. J. auf der Anilinölfabrik von A. Wülfing in Elberfeld angestellt.

Posen, Privatlaboratorium, 20. Juni 1886.

359. Otto N. Witt: Zur Constitution der Naphtionsäure und des Congoroths.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 24. Mai 1886.)

Für die Naphtionsäure ist durch Cleve die α_1 - α_2 -Stellung,

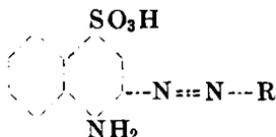


wahrscheinlich gemacht worden durch Ueberführung derselben in das β -Dichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 67.5°. Nun ist aber die für diesen Zweck benutzte Phosphorpentachloridreaction durchaus nicht über jeden Zweifel erhaben, und es war daher von Interesse, auch noch auf andere Weise die Constitutionsformel der Naphtionsäure zu begründen.

Ein Mittel zu diesem Zwecke ergab sich aus folgender Ueberlegung:

Führt man in das α -Naphtylamin eine Azogruppe ein, so biegt dieselbe sich regelmässig in die Stellung α_2 , also in Parastellung zur vorhandenen Amidogruppe. Es ist anzunehmen, dass bei den α -Naphtylaminsulfosäuren ein Gleiches geschehen wird, so lange die vorhandenen Sulfogruppen die α_2 -Stellung freilassen. Diejenige α -Naphtylaminsulfosäure aber, welche diese α_2 -Stellung besetzt enthält, wird eintretenden Azogruppen gegenüber sich entweder abweisend

verhalten, oder ihnen die β_1 -Stellung, d. h. die Orthostellung, zur vorhandenen Amidogruppe anweisen. Diesen Bedingungen entspricht die Naphthionsäure, wenn sie in der That die ihr von Cleve zugewiesene α_1 - α_2 -Stellung besitzt. Die von ihr sich ableitenden Azokörper müssten die allgemeine Formel



besitzen. Solche Azokörper müssten dann bei der Reduction die Sulfosäure des Orthonaphthylendiamins liefern, welche ihrerseits wieder befähigt wäre, in Chinoxalinderivate überzugehen.

Die Naphthionsäure reagirt ziemlich leicht mit Diazokörpern und liefert Azofarbstoffe, von denen einige technisch wichtig geworden sind. Der interessanteste unter diesen Farbstoffen ist das Congoroth, das Einwirkungsproduct von Tetrazodiphenylchlorid auf Naphthionsäure. Diesen Farbstoff wählte ich zum Ausgangspunkt meiner Versuche.

Das Congoroth wird von Reductionsmitteln leicht und rasch dauernd entfärbt. Zur Trennung der Reductionsproducte arbeitet man am besten mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung. Man löst den Farbstoff in wenig heissem Wasser, versetzt mit Ammoniak und trägt Zinkstaub ein; die rothe Farbe verschwindet fast augenblicklich. Nun wird abgekühlt, wobei die Gesamtmenge des entstandenen Benzidins herauskrystallisirt. Es wird auf der Saugpumpe abfiltrirt und mit kaltem Wasser nachgewaschen. Von dem beigemengten Zinkstaub kann es mittelst Alkohols getrennt werden. Die vom Benzidin abfiltrirte wässrige Flüssigkeit enthält die gebildete Diamidonaphthalinsulfosäure. Da dieselbe eine ziemlich zersetzliche Substanz ist, so habe ich ihre Reindarstellung unterlassen und versucht, sie sofort in ein Chinoxalin überzuführen, was auch alsbald gelang.

Zu diesem Zweck wird die aus 7 g (1 Molekül) reinem Congoroth bereitete Sulfosäurelösung mit Essigsäure angesäuert, bis fast zum Sieden erhitzt und dann rasch mit einer heissen Phenanthrenchinonlösung vermischt. Die letztere war aus 4 g Phenanthrenchinon (1 Molekül) durch Auflösen in der eben nöthigen Menge verdünnter Natriumbisulfidlösung auf dem Wasserbade und Zusatz von Natriumacetat bereitet worden.

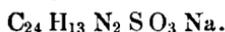
Wenige Augenblicke nach dem Vermischen der beiden klaren Flüssigkeiten beginnt eine Krystallisation, und sehr bald erstarrt die Flüssigkeit zum Brei feiner, citronengelber Nadeln. Dieselben werden abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Zusatz von Alkohol zum Reactionsgemisch erhöht die Filtrirbarkeit der abgeschiedenen Krystalle.

Der neue Körper verräth unschwer seine Natur als Chinoxalin, obgleich seine Eigenschaften zum Theil sehr auffallende und den nicht-sulfonirten Chinoxalinen mangelnde sind.

Die gewonnenen Krystalle erwiesen sich als ein Natriumsalz, welches in siedendem, absolut reinem Wasser und verdünntem Alkohol ziemlich leicht mit citronengelber Farbe und graugrüner Fluorescenz löslich ist. Die allergeringsten Verunreinigungen aber, kaum wägbare Mengen irgend welcher Salze, welche der Lösung zugesetzt werden, schlagen die Substanz sofort so vollständig nieder, dass im Filtrate sich nicht einmal Spuren des gelöst gewesenen Körpers nachweisen lassen. Der neue Körper erscheint daher auch ganz unlöslich, so lange ihm noch Spuren der Mutterlauge, in der er entstanden ist, anhaften. Erst wenn diese vollkommen entfernt sind, wird die Substanz löslich.

Dieses Verhalten wurde zur Reinigung des Körpers für die Analyse benutzt. Die gut ausgewaschene Substanz wurde in siedendem Wasser gelöst, die Lösung mit der gleichen Menge Alkohol versetzt und zu der völlig klaren, citronengelben Lösung ein Tropfen Natronlauge hinzugefügt. Als bald krystallisirte das Salz in feinen, seidigen Nadeln, welche abfiltrirt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet wurden. So bereitet, stellt das Natriumsalz eine citronengelbe Krystallwolle dar. Erhitzt, verliert dieselbe schon unter 100° Krystallwasser, bei 120° tritt sehr bald constantes Gewicht ein. Die entwässerte Substanz ist lebhaft orangegeleb gefärbt.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung als Natriumsalz einer Diphenylennaphtochinoxalinmonosulfosäure,



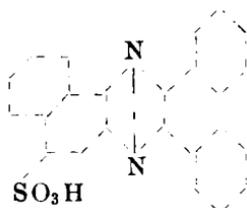
Berechnet		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	66.66	66.32	—	—	— pCt.
H	3.01	3.21	—	—	»
N	6.50	—	6.71	—	»
S	7.40	—	—	6.80	»
O	11.11	—	—	—	»
Na	5.32	—	—	—	5.31 »

Die Schwefelbestimmung wurde nach Carius ausgeführt, wobei aber die Substanz nicht zerstört, sondern nur unter Abscheidung eines gelben Harzes die Sulfogruppe abgespalten wird. Aus dem Filtrate von diesem Harz wurde die entstandene Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise abgeschieden. Die erhaltenen Zahlen stimmen daher auch nur annähernd.

Concentrirte Schwefelsäure löst mit violetter Farbe, welche beim Verdünnen in lebhaftes Orange umschlägt. Verdünnte Säuren fällen

aus der Lösung des Natriumsalzes die freie Sulfosäure in schön orangeröthen Flocken, welche beim Kochen krystallinisch werden. Starke Essigsäure zerlegt das Natriumsalz nur unvollständig. Rauchende Salpetersäure löst beim Kochen langsam auf. Versetzt man die Lösung mit Wasser, so geseht sie zu einer gelben Gallerte —, einer Nitrosulfosäure, deren Salze amorph zu sein scheinen. Erhitzt man die violette Lösung des ursprünglichen Natriumsalzes in concentrirter Schwefelsäure bis fast zum Sieden, so wird sie gelb unter Bildung einer höher sulfurten Substanz. Bei der trockenen Destillation wird das Salz gespalten; es sublimirt das freie Chinoxalin, welches sich in seiner Krystallform und seinem Verhalten als identisch mit dem schon bekannten, zum Vergleich auch von mir nochmals bereiteten Diphenylnaphtochinoxalin erwies. Auch dieses löst sich mit violetter Farbe in Schwefelsäure, und diese Lösung wird orange beim Zusatz von Wasser.

Dem neuen Körper muss somit die Constitution



zugeschrieben werden. Seine Entstehung ist ein Beweis dafür, dass die bei Reduction des Congoroths entstehende Sulfosäure in der That den Orthodiaminen angehört. Dadurch wird die Stellung der einzelnen Seitenketten im Congoroth selbst präcisirt, andererseits aber auch die α_1 - α_2 -Stellung der Naphtionsäure auf unabhängige Weise bestätigt. Endlich ergibt sich daraus die Constitution einer Reihe von Farbstoffen¹⁾, welche sich von derjenigen α -Naphtolsulfosäure ableiten, welche durch Kochen der Diazonaphtionsäure mit Wasser erhalten wird.

Organ. Laborat. der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Siehe D. R. - P. 26012.