

2. Wenn die Erdhydrate: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ und $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 1 \text{ aq}$ mehr Wasser enthalten als diesen Formeln entspricht, so wird dieser Wasserüberschuss bei Temperaturen über 100°C . lediglich durch die Wärmeeinwirkung frei und dann durch den Kohlensäurestrom fortgeführt, wie ihn auch jeder andere indifferente Gasstrom fortführen würde, aber, indem hierbei feuchtes Kohlensäuregas entsteht, wirkt dieses dann auch partiell zurück auf die Monohydrate unter Bildung von Carbonaten ein, deren Menge um so grösser ausfällt, je bedeutender das freigewordene Wasserquantum ist. Die vollständige Ueberführung der Oxydhydrate in Carbonate gelingt aber selbst in dem Falle nicht, wenn das frei werdende Wasserquantum ein Maximum beträgt, wie für das krystallisirte Hydrat $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8 \text{ aq}$ gezeigt wurde.

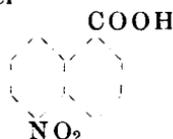
3. Die Benutzung eines trockenen Kohlensäurestroms, um mit demselben das von den alkalischen Erden gebundene Wasser in der Wärme auszutreiben und die Erden selbst vollkommen in Carbonate zu verwandeln, ist als analytische Methode nicht zulässig.

415. ^o A. G. Ekstrand: Untersuchungen über Naphtoösauren.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an meine Versuche mit der Nitro- α -naphtoösaure vom Schmelzpunkt 215° , von denen ich neulich¹⁾ berichtet, sind auch einige Verhältnisse der isomeren Säure vom Schmelzpunkt 239° , deren Constitution durch die Formel



auszudrücken ist²⁾, studirt worden.

Die aus der Nitrosäure durch Reduction mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung erhaltene Amidosäure vom Schmelzpunkt 211° bis 212° ³⁾ wurde in der Weise diazotirt, dass in einen abgekühlten,

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1131.

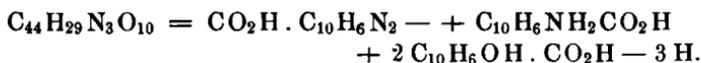
²⁾ Diese Berichte XVIII, 2881.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 78.

dünnen Brei von 1 Molekül Amidosäure und 2 Molekülen Schwefelsäure eine Lösung von 1 Molekül Kaliumnitrit eingegossen wurde; oder die Säure wurde mit etwas mehr als 1 Molekül Kaliumnitrit in schwacher Kalilauge gelöst und die Lösung in feinem Strahle zu einer grossen Menge verdünnter, abgekühlter Schwefelsäure gesetzt. Nachher wurde anhaltend erhitzt, wobei unter Gasentwicklung rothe Flocken ausfielen. Diese Verbindung war sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig und konnte nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden. Das Aussehen der Verbindung blieb unverändert auch nach Erhitzen mit Wasser oder Chlorwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre. Behufs Reinigung wurde sie daher in Baryumhydrat gelöst, das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure gefällt und der Niederschlag mit Wasser ausgekocht. Getrocknet stellte die Substanz ein braunrothes Pulver dar, das mit Alkalien tiefrothe Lösungen gab. Der Schmelzpunkt war kein glatter, und erst gegen 285° war der Körper vollständig geschmolzen.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{44}H_{29}N_3O_{10}$
C	—	68.85	—	69.56 pCt.
H	—	4.35	—	3.82 »
N	6.02	—	5.91	5.53 »

Wie ersichtlich, stimmen die gefundenen Zahlen annähernd zu der Formel $C_{44}H_{29}N_3O_{10}$, aber wie diese zu deuten ist, lässt sich vorläufig nicht mit Bestimmtheit entscheiden, obwohl es sehr nahe liegt, die Verbindung unter die sogenannten Azofarbstoffe einzureihen; man würde sich nämlich die Sache so vorstellen können, dass die Amidosäure theilweise der Einwirkung der salpetrigen Säure entgangen ist, und dass die gebildete Diazosäure gleichzeitig auf unveränderte Amidosäure und auf durch die Erhitzung entstandene Oxysäure eingewirkt hat, was zu einer Zerlegung der angeführten Formel im folgenden Sinne führen könnte:



Wenn dem so ist, so muss doch die Atomverkettung hier eine andere sein als in den gewöhnlichen Azofarbstoffen, indem für den Zusammenhang des Moleküles die Auflösung der doppelten Bindung zwischen den Diazostickstoffatomen nöthig erscheint.

Wenn ich bei den Diazotirungsversuchen mehr Kaliumnitrit verwendete, wurden ähnliche Verbindungen erhalten, die jedoch nicht identisch mit der eben genannten zu sein schienen; dagegen habe ich eine Oxysäure, deren Darstellung das Hauptziel meiner Versuche war, noch nicht erhalten können. Zur Charakteristik der obigen Verbindung gehört noch, dass sie durch Zinn und Chlorwasserstoffsäure keine sicht-

bare Veränderung erlitt. In concentrirter Schwefelsäure war sie löslich, bei Zusatz von Wasser aber fiel ein violettrother Niederschlag aus, wahrscheinlich die unveränderte Substanz.

Wenn die Mononitro- α -naphtoësäure vom Schmelzpunkt 239^o mit rauchender Salpetersäure gelinde erhitzt wurde, ging sie in Lösung, und nach einigem Stehen setzte sich daraus ein Krystallbrei ab. War nicht zu viel Salpetersäure genommen, so begann die Abscheidung schon während des Erhitzens auf dem Wasserbade. Die Krystalle wurden auf das Saugfilter gebracht, mit Sodalösung digerirt und das Filtrat wieder mit Chlorwasserstoffsäure gefällt. Der so erhaltene Niederschlag gab nach Reinigen mit warmem Alkohol die früher¹⁾ von mir beschriebene Dinitro- α -naphtoësäure, deren Schmelzpunkt bei 265^o liegt. Durch die Darstellung des Aethyläthers wurde die Identität bestätigt, indem der Aether den früher gefundenen Schmelzpunkt 143^o zeigte. Die Ausbeute an dieser Dinitro- α -naphtoësäure ist ziemlich gut, indem bei mehreren Versuchen gegen 50 pCt. der angewandten Mononitrosäure erhalten worden sind. Obwohl diese Säure nun das Hauptproduct der Reaction bildet, entstehen doch auch andere fassbare Producte dabei, die hauptsächlich in der salpetersauren Mutterlauge enthalten sind. Diese Mutterlauge wurde mit Wasser versetzt und der entstandene Niederschlag mit Sodalösung digerirt. Der dabei ungelöst bleibende indifferente Körper trat nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig in langen, gelben Nadeln auf vom Schmelzpunkt 212^o und war also das sogenannte α -Dinitronaphtalin. Das Filtrat davon setzte nach Eindampfen bald kleine, gelbe, glänzende Krystallschuppen ab und nach weiterem Einengen noch etwas von derselben Verbindung, die das Natriumsalz der folgenden Dinitro- α -naphtoësäure war. Die Mutterlauge wurde bei fortgesetztem Eindunsten immer dunkler, fast schwarz, was auf eine Zersetzung hindeutete, und wurde daher mit Chlorwasserstoffsäure gefällt, wobei unter lebhafter Gasentwicklung eine harzige Masse ausfiel.

Dinitro- α -naphtoësäure vom Schmelzpunkt 215^o.

Das eben genannte Natriumsalz dieser Säure wurde behufs Reinigung entweder aus Wasser umkrystallisirt oder auch nur mit kaltem Wasser, worin es ziemlich schwer löslich war, gewaschen. Die Säure selbst wurde sodann mit Chlorwasserstoffsäure abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt, wobei sie in kleinen, seideglänzenden Nadeln oder Blättern erhalten wurde, die bei 215^o schmolzen. Um die Säure völlig rein zu bekommen, wurde sie in ihren Aethyläther

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1600.

übergeführt und dieser nach Umkrystallisiren wiederum in die Säure verwandelt; die so gewonnene Säure zeigte denselben Schmelzpunkt 215°.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_5(NO_2)_2COOH$
	I.	II.	
C	—	50.66	50.38 pCt.
H	—	2.85	2.29 »
N	10.93	—	10.68 »

Die Säure war leicht löslich in Alkohol und Eisessig und auch in warmem Aether, schwer oder kaum löslich in Benzol und Ligroin; in kochendem Wasser war sie auch etwas löslich und krystallisirte daraus in kleinen, farblosen Schuppen. Die Ausbeute an dieser Säure scheint gegen 5 pCt. der angewandten Mononitrosäure zu sein.

Der Aethyläther wurde durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoffgas erhalten. Die Lösung erstarrte bald zu einem Brei von zusammengefilzten Nadelchen, die nach Absaugen der Mutterlauge durch Digeriren mit Ammoniak von unveränderter Säure gereinigt wurden. Nach Lösen in warmem Alkohol krystallisirte der Aether in farblosen Nadelchen vom Schmelzpunkt 137°. Dieser Aether ist schwerer löslich in Alkohol als die Säure selbst. Aus dem Aether wurde die Säure durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure erhalten.

Nitroamido- α -naphtoësäure.

Die ammoniakalische Lösung der vorigen Dinitro- α -naphtoësäure wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wobei die Lösung roth gefärbt wurde, und der Ueberschuss an Schwefelwasserstoff durch Erhitzen auf dem Wasserbade entfernt. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Schwefel wurde mit Essigsäure versetzt und der im ersten Augenblicke entstehende flockige Niederschlag abfiltrirt. Zum Filtrate wurde nun etwas Natronlauge gesetzt, um den Säureüberschuss abzustumpfen; es fiel dann bald ein krystallinischer Niederschlag heraus, der aus mikroskopischen Nadelchen bestand und in feuchtem Zustande roth-gelb, in getrocknetem gelb war.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5NO_2NH_2COOH$
N	12.01	12.06 pCt.

Wenn die Dinitro- α -naphtoësäure vom Schmelzpunkt 265° in derselben Weise behandelt wurde, d. h. wenn ihre ammoniakalische Lösung mit Schwefelwasserstoff reducirt wurde, trat bald eine intensiv blaue Färbung ein. Nachdem der Ueberschuss an Schwefelwasserstoff verjagt war, wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und vom ausgeschiedenen Schwefel durch Decantiren und Coliren befreit. Im Filtrate rief Essigsäure einen tiefblauen Niederschlag hervor.

Diese Verbindung war sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Benzol und Toluol, und schied sich aus Alkohol und Eisessig als unkrystallinische Flocken aus. In Ammoniak, Kali- und Natronlauge, sowie in Pottasche- und Sodalösung war sie dagegen löslich und gab damit prachtvoll blaue Lösungen. Zur Reinigung wurde sie wieder in Ammoniak gelöst und mit Essigsäure ausgefällt. Das getrocknete Pulver hatte einen bräunlichen Metallglanz. Der Schmelzpunkt lag sehr hoch, indem bei 290° noch kein Weichwerden sich zeigte.

	Gefunden				Berechnet	
	I.	II.	III.	IV.	für C ₁₁ H ₇ N ₂ O ₄	für C ₁₁ H ₆ N ₂ O ₄
C	—	57.23	57.39	—	57.14	57.39 pCt.
H	—	3.63	3.59	—	3.03	2.61 »
N	11.83	—	—	11.93	12.12	12.17 »

Die zu den Analysen 1 und 2 angewandte Substanz war von einer anderen Bereitung, als die zu 3 und 4 verwendete.

Die Formel C₁₁H₇N₂O₄, für welche der Analysenbefund recht gut stimmt, könnte zwar eine Dinitrohydrazonaphtoësäure repräsentiren: 2 C₁₁H₇N₂O₄ = CO₂H.C₁₀H₅NO₂NH---NHNO₂C₁₀H₅CO₂H, und die Bildung der Säure würde auch für eine derartige Zusammensetzung sprechen, aber die Eigenschaften der Säure sind nicht im Einklange damit, vielmehr gleicht sie in ihrem Verhalten sehr den von Michler¹⁾ untersuchten Diazoxybenzoësäuren, die durch Reduction der Dinitrobenzoësäuren entstehen, und denen die Constitution

CO₂H.C₆H₃ $\begin{matrix} \text{N} \\ | \\ \text{O} \end{matrix}$ zukommen soll. Für die hier in Frage stehende

Säure mit einem Mehrgehalt von 1 Atom Sauerstoff im Molekül wird die Sache etwas verwickelter, doch bleibt vorläufig nichts übrig, als auch hier eine derartige Bindungsform anzunehmen, nämlich

CO₂HC₁₀H₅ $\begin{matrix} \text{N} \\ | \\ \text{O}_2 \\ | \\ \text{N} \end{matrix}$; wenigstens scheint diese Formel wahrschein-

licher als diejenige einer nitrirten Hydrazonaphtoësäure.

Die Alkalisalze der neuen Säure konnten nicht krystallisirt erhalten werden, sondern trockneten zu bronceglänzenden Lacken ein, ähnlich der Säure selbst; übrigens waren die Metallsalze der Säure nicht löslich, nicht einmal die Baryum- und Calciumsalze, sondern bildeten amorphe Niederschläge von blauschwarzer Farbe. In concentrirter Schwefelsäure löste sich die Säure ein wenig mit indigblauer Farbe. Durch Wasser wurde jedoch die Säure niedergeschlagen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 175, 152.

und die Lösung entfärbt. Von Zinn und Chlorwasserstoffsäure wurde die Säure nicht angegriffen. Mit der Annahme einer directen Bindung zwischen den Stickstoffatomen findet diese grosse Beständigkeit gegen Reductionsmittel ihre Erklärung.

Dieselbe Verbindung wurde auch dann erhalten, wenn eine alkalische Lösung der Dinitro- α -naphtoësäure mit einer Lösung von Zinnoxidnatrium oder mit Zinkstaub versetzt wurde, indem dabei intensive Blaufärbung eintrat; in einer alkoholischen Lösung brachten Zinn und Chlorwasserstoffsäure dieselbe Erscheinung hervor.

Trinitro- α -naphtoësäure vom Schmelzpunkt 236°.

Die Dinitro- α -naphtoësäure vom Schmelzpunkt 265° wurde in Salpeterschwefelsäure gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade erhitzt; am anderen Tage wurde viel Wasser zugesetzt und der entstandene Niederschlag auf das Filter gebracht und mit wenig Alkohol gekocht; dabei blieb ein Theil zurück, während ein anderer in Lösung ging. Aus der Lösung krystallisirten gröbere und feinere Nadeln vom ungefähren Schmelzpunkt 232°. Die Verbindung wurde jetzt aus schwachem Weingeist umkrystallisirt und bildete dann haarfeine, lange Nadeln, deren Schmelzpunkt jedoch nicht constant blieb. Ich liess daher schliesslich die Säure langsam aus starkem Alkohol krystallisiren und erhielt sie dabei als harte Nadeln, deren Schmelzpunkt scharf bei 236° lag.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_4(NO_2)_3COOH$
N	13.93	13.68 pCt.

Die Säure war sehr leicht löslich in Alkohol.

Der Aethyläther wurde aus dem Silbersalze der Säure dargestellt, indem dieses mit Jodäthyl 1½ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Der Aether krystallisirte aus Alkohol in kleinen, büschelförmig vereinigten Nadeln, die bei 191° schmolzen; sie waren schwerer löslich in Alkohol als die Säure selbst.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_4(NO_2)_3COOC_2H_5$
C	46.99	46.57 pCt.
H	3.54	2.65 »

Trinitro- α -naphtoësäure vom Schmelzpunkt 293°.

Bei der Nitrirung von Dinitro- α -naphtoësäure vom Schmelzpunkt 265° mit rauchender Salpetersäure allein oder mit Salpeterschwefelsäure, beides unter Erwärmen, bildete sich je nach den Umständen mehr oder weniger von einer anderen Trinitronaphtoësäure, die in Alkohol ziemlich schwer löslich war. Die grösste Ausbeute an dieser Säure habe ich erhalten, wenn ich die Dinitronaphtoë-

säure längere Zeit mit einer Mischung von Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.42 und rauchender Säure fast zum Kochen erhitzt habe. Beim Erkalten der Lösung setzte sich eine Masse kleiner Nadeln ab, die von der Mutterlauge getrennt und aus Eisessig umkrystallisirt wurden; die Verbindung bildete dann kleine, harte, kubische Krystalle, die bei 293° schmolzen, obwohl sie schon vorher etwas zu dunkeln und zu erweichen angingen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_4(NO_2)_3COOH$
N	13.76	13.68 pCt.

Der Aethyläther wurde durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoffgas erhalten und krystallisirte aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 150°.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_4(NO_2)_3COOC_2H_5$
C	46.40	46.57 pCt.
H	3.23	2.65 »

Bei meinen Nitrirungsversuchen habe ich nie mehr als zwei Mononitro- α -naphtoësäuren bekommen, obwohl die Theorie deren noch fünf voraussehen lässt. Durch Nitriren des α -Naphtonitriles ist Graeff¹⁾ zu einer Nitro- α -naphtoësäure vom Schmelzpunkt 255° gelangt, und ich glaubte daher durch Nitriren des α -Naphtamides und Verseifung des gebildeten Nitroproductes entweder diese oder vielleicht neue Nitro- α -naphtoësäuren zu erhalten. Das α -Naphtamid löste sich ziemlich leicht in überschüssiger Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.42, und die Lösung, mit etwas rauchender Säure versetzt, wurde auf dem Wasserbade erhitzt. Das Product wurde mit Wasser ausgefällt, gewaschen und mit Ammoniak digerirt, um gebildete Säure zu entfernen, und schliesslich der Rückstand mit wenig Alkohol ausgekocht, wobei hauptsächlich unverändertes Naphtamid aufgenommen wurde. Das ungelöst gebliebene wurde durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol gereinigt.

Das so erzielte Nitronaphtamid schmolz bei 280° und krystallisirte aus Alkohol, worin es sehr schwer löslich war, in feinen, farblosen Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6NO_2CONH_2$
N	13.17	12.96 pCt.

Um aus diesem Nitronaphtamid die entsprechende Nitrosäure zu erhalten, wurde es mit rauchender Chlorwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre 2 bis 3 Stunden auf 170° erhitzt. Nach dem Erkalten war das Rohr mit gelben Nadeln gefüllt, die in Ammoniak unlöslich waren und nach Umkrystallisiren aus Eisessig bei 260—261°

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2252.

schmolzen. Es lag also das früher¹⁾ beschriebene Dichlornaphtostyryl vor, d. h. das durch Nitriren des α -Naphtamides erhaltene Nitronaphtamid entspricht der schon bekannten Mononitro- α -naphtoëssäure vom Schmelzpunkt 215°, und beim Nitriren des α -Naphtamides erhält man, wie es scheint, fast nur dieses Nitronaphtamid, eine Verbindung, auf die ich später wahrscheinlich zurückkommen werde.

Upsala, Juli 1886. Universitätslaboratorium.

416. K. Heumann und Th. Heidelberg: Ueber den Einfluss substituierender Elemente und Radicale auf die Nuance einiger Farbstoffe. I.

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ohne Zweifel besteht zwischen der Farbe einer Verbindung und ihrer Zusammensetzung der innigste Zusammenhang, aber es ist bis jetzt doch nur in überaus spärlicher Weise gelungen, gewisse Gesetzmässigkeiten in dieser Beziehung zu beobachten.

Naturgemäss richtet sich die Aufmerksamkeit zunächst auf die lebhaft gefärbten Verbindungen und insbesondere auf die eigentlichen Farbstoffe. Bei vielen Klassen der letzteren lassen sich zwar gewisse Regelmässigkeiten zwischen Zusammensetzung resp. Constitution und Farbe erkennen, versucht man aber ein allgemeineres Gesetz daraus abzuleiten, so ergibt es sich, dass hierzu nur eine bei weitem nicht genügende Anzahl von Beobachtungen vorliegt. Wir beabsichtigen nun, einige dieser Lücken auszufüllen, um so wenigstens bei den wichtigsten Theerfarbstoffen den Einfluss mancher substituierender Elemente und Radicale genauer festzustellen und womöglich zu allgemeinen Schlussfolgerungen zu gelangen.

Einführung von Chlor in das Molekül des Parafuchsin.

Die Einführung von Chloratomen in das Molekül des Pararosanilins konnte geschehen durch Anwendung von chlorirten Materialien bei der Herstellung des Pararosanilins oder durch Chlorirung des fertigen Farbstoffs resp. der Farbbase. Der erstere Weg musste ein Product von im Voraus bekannter Constitution liefern, und wir schlugen ihn deshalb zuerst ein.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1133.