

Bezüglich der Constitution der Filixsäure glaube ich nicht fehlzugehen, wenn ich dieselbe als ein Anhydrit betrachte. Es erklärt sich dann die Thatsache, dass bei Entstehung mancher ihrer Verbindungen ein Wasser eintritt, wie es z. B. bei dem Bleisalze der Fall ist.

Aschaffenburg, den 13. December 1888.

E. Luck.

640. Otto N. Witt: Reductionsproducte aus Azofarbstoffen der Naphtalinreihe.

[Erste Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. December 1888 vom Verfasser.)

Bei der ausserordentlich grossen Zahl von Azofarbstoffen, welche allmählich durch Verwendung der verschiedenen Sulfosäuren der Naphtylamine und Naphtole der Technik zugänglich geworden sind, wird die Unterscheidung dieser Farbstoffe unter sich immer schwerer und schwerer. Die üblichen Unterscheidungsmerkmale — Färbung mit concentrirter Schwefelsäure, Form und Löslichkeit der Baryum-, Calcium- und Magnesiumsalze — reichen häufig nicht mehr aus und lassen uns namentlich bei der Prüfung neu auftretender Farbstoffe meist völlig im Stich. Gerade die Frage nach den Componenten solcher neuen Azofarbstoffe wird aber der Farbentechniker ganz besonders häufig zu beantworten haben. Zu ihrer Entscheidung kann er sich nur einer allgemeinen Untersuchungsmethode bedienen, der Spaltung des Azokörpers durch Reduction. Dabei wird bekanntlich der beim Aufbau des Azokörpers in Form von Diazoverbindung angewandte Component in Gestalt des zugehörigen Amins zurückgewonnen, während der andere Component um die Amidogruppe bereichert, aus dieser Reduction hervorgeht. Es wird somit stets neben dem ursprünglich zur Diazotirung verwandten Amin ein Amidophenol oder Diamin gewonnen werden, je nachdem man die Diazoverbindung mit einem Phenol oder einem Amin vereinigte. Die Identificirung der angewandten Diazoverbindung wird stets eine sehr leichte Aufgabe sein. In der That war auch im Anfang der Azofarbenindustrie, als man noch durch Anwendung immer neuer Diazoverbindungen Mannigfaltigkeit in die erzielten Farbstoffe zu bringen suchte, nichts leichter, als jeden neuen Azofarbstoff auf seine Muttersubstanzen zurückzuführen. Ganz anders aber gestaltete sich das

Verhältniss, als man begann, durch Herstellung der verschiedensten isomeren Naphtylamin- und Naphtol-, Mono- und Disulfosäuren die Variation in das zweite Glied des Azokörpers zu verlegen. Die Identification ist nun bei weitem schwerer geworden. Denn abgesehen davon, dass die Isolirung der bei der Reduction gebildeten Amidonaphtol- und Naphtylendiaminsulfosäuren von vornherein schwieriger erscheinen musste, als die des zurückgebildeten Amins, war man ausserdem bei dem fast vollständigen Mangel irgend welcher Literaturangaben über diese bei der Reduction entstehenden Sulfosäuren ausser Stande, zu entscheiden, welcher ursprünglich angewandten Substanz ein solches aus dem Reductionsproducte eines Azokörpers isolirtes Product entspräche. Die Rückbildung desselben aber in die ursprünglich angewandte Naphtylamin- oder Naphtolsulfosäure durch Wiederabspaltung der nachträglich hineingebrachten Amidogruppe ist in fast allen Fällen völlig ausgeschlossen.

Die Literaturangaben über derartige Producte sind äusserst dürftig. Sie beschränken sich auf eine Angabe Meldola's über die aus der Schäffer'schen β -Naphtolmonosulfosäure hervorgehende Amidonaphtolsulfosäure ¹⁾, welche von Griess bestätigt wurde ²⁾; ferner auf eine Mittheilung ²⁾ von Griess über das Reductionsproduct aus den Farbstoffderivaten der β -Naphtol- α -disulfosäure (Disulfosäure R des D. R.-P. No. 3229, Meister, Lucius und Brüning), welche, wie ich weiter unten zeigen werde, unrichtig ist. Endlich habe ich selbst die aus den Naphthionsäurefarbstoffen (Congoroth u. s. w.) durch Reduction hervorgehende Orthonaphtylendiaminsulfosäure zur Darstellung eines für diese Farbstoffe charakteristischen Azinkörpers ³⁾ benutzt. Es ist also, mit Ausnahme der Meldola'schen Amidonaphtolmonosulfosäure kein einziger hierher gehöriger Körper in reinem Zustande abgeschieden worden. Die theils wirklich vorhandene, theils auch nur vermuthete Zersetzlichkeit derartiger Producte scheint bisher von ihrem Studium abgehalten zu haben.

Da indessen, wie ich oben gezeigt habe, die Kenntniss dieser Substanzen für die Technik mehr und mehr zum Bedürfniss geworden ist, so habe ich die systematische Darstellung und Untersuchung derselben in Angriff genommen. Es hat sich dabei gezeigt, dass die gesuchten Körper, wenn auch zum Theil recht vergänglicher Natur, immerhin in reinem Zustande abgeschieden und analysirt werden können, wenn man die zur Abscheidung und Reinigung derselben angewandten Methoden der Natur der Substanzen anpasst, namentlich auch die im allgemeinen für die Reduction von Azofarbstoffen be-

¹⁾ Meldola, Journ. Chem. Soc. 1881, I, 47. — Diese Berichte XIV, 532.

²⁾ Griess, diese Berichte XIV, 2042.

³⁾ Witt, diese Berichte XIX, 1719.

lieben Zinkstaubreduktionen vermeidet. Die Hauptschwierigkeit einer derartigen Untersuchung, die Beschaffung grösserer Mengen von zuverlässig reinen Ausgangsmaterialien ist durch die grosse Freundlichkeit der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin beseitigt worden, welche auf meine Bitte eine sehr grosse Anzahl von derartigen Substanzen eigens zu diesem Zwecke dargestellt hat, wofür ich der genannten Firma auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank sage. Auch Herrn Dr. Leo Gans in Frankfurt a/M. bin ich für Ueberlassung der der Firma L. Cassella & Co. patentirten β -Naphthol- und β -Naphthylaminsulfosäuren F sowie der β -Naphthol- γ -disulfosäure zu grossem Danke verpflichtet.

Nachfolgend sollen zunächst die an Derivaten des β -Naphthols und β -Naphthylamins gewonnenen Resultate beschrieben werden, wobei ich indessen bemerke, dass auch das Studium der entsprechenden α -Naphthol- und α -Naphthylaminderivate bereits in Angriff genommen ist und dass ich die an diesen gewonnenen Resultate einer späteren Mittheilung vorbehalte.

Zum Zwecke der Erzielung möglichst verlässlicher und zur Vergleichung geeigneter Resultate erschien es nicht rathsam, ohne Weiteres von den im Handel befindlichen von den verschiedenen bekannten Säuren abgeleiteten Farbstoffen auszugehen. Denn einerseits war ein Freisein dieser Farbstoffe von Isomeren nicht verbürgt, andererseits mussten die vorhandenen, zur Einstellung auf bestimmte Stärke benutzten Zusätze, sowie die Verschiedenheit der bei der Reduction erhaltenen Monamine störend wirken. Es erschien daher wünschenswerth, alle diese verschiedenen Sulfosäuren stets nur mit einem typischen Monamin verbunden, zu untersuchen. Als solches wurde das Anilin gewählt und es wurden somit die gesammten Versuche an Farbstoffen durchgeführt, welche durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf die verschiedenen β -Naphthol- und α -Naphthylaminsulfosäuren erhalten waren. Nur die zum Vergleich ebenfalls in den Kreis der Untersuchung gezogenen beiden Derivate des nicht sulfirten β -Naphthols und β -Naphthylamins waren, um wasserlösliche Producte benutzen zu können, mit Hülfe von Diazobenzolsulfosäure bereitet.

Dass die an diesen Anilinderivaten gewonnenen Resultate sich auch auf die mit Zuhilfenahme anderer Diazoverbindungen erzeugten Farbstoffe des Handels mühelos übertragen lassen, davon habe ich mich wiederholt durch besondere Versuche überzeugt.

Nächst dieser durch die ausschliessliche Benutzung der Anilinderivate erzielten Gleichartigkeit des Ausgangsmaterials habe ich auch eine Gleichartigkeit der Reduktionsmethode angestrebt, um so die Methode gewissermaassen zu einer analytischen zu machen, nach der jeder gegebene Farbstoff auch in geringer Menge ohne Weiteres

untersucht werden könnte. Ich habe mich zunächst überzeugt, dass jeder Versuch einer alkalischen Reduction (Zinkstaub und Ammoniak oder Natronlauge) oder das Bestreben, zunächst das angewandte Amin (im vorliegenden Falle also Anilin) durch Abtreiben oder Ausschütteln der alkalisch gemachten Lösung regelmässig zu hoffnungsloser Schmierbildung führt.

Bei der Untersuchung eines Farbstoffs unbekannter Constitution hat also die Bestimmung des in Form von Diazoverbindung angewandten Amins zuerst nach bekannten Methoden zu geschehen, dann folgt die Bestimmung der angewandten Naphtylamin- oder Naphtolsulfosäure, wenn nöthig unter Rücksichtnahme auf die Natur des bereits gefundenen Monamins, in einem besonderen Versuch. Als passende Menge benutze ich 1 g des vorher durch Krystallisation oder anderweitig gereinigten, von Dextrin, Glaubersalz oder dergl. befreiten Farbstoffes.

Als zweckmässigstes Reductionsmittel benutze ich Zinnsalz in salzsaurer Lösung. Wenn dasselbe nur in mässigem Ueberschuss verwendet wird, so dass nach beendigter Reaction wesentlich nur Zinnchlorid in mässig saurer Lösung vorliegt, so wird eine Ausscheidung schwerlöslicher Zindoppelsalze wohl nur selten erfolgen und eine Befreiung der erhaltenen Producte von Zinn keine Schwierigkeiten bereiten. Als passende Zinnsalzmenge benutze ich 2 g des krystallisirten Salzes. Dieselbe ist bei den kleinstmolecularen dieser Farbstoffe gerade noch ausreichend, während für Farbstoffe mit höherem Molekul schon ein kleiner Ueberschuss vorliegt. Auch die Salzsäure ist auf das nöthige Maass zu beschränken. Am Besten benutzt man eine fertig bereitete Auflösung von 40 g Zinnsalz in 100 ccm chemisch reiner Salzsäure (specifisches Gewicht 1.19), welche Zinn und Salzsäure im erfahrungsmässig besten Verhältniss enthält. 6 ccm dieser Lösung entsprechen 2 g Zinnsalz.

Die Reduction wird am besten so vorgenommen, dass man die abgewogene Menge von 1 g des Farbstoffs in der gerade ausreichenden Menge Wasser siedend löst. Die allermeisten Farbstoffe lösen sich in 10 Theilen siedenden Wassers, man wird daher fast immer mit 10 ccm desselben ausreichen. Einige wenige Farbstoffe erfordern mehr Wasser, keiner der mir bekannt gewordenen aber mehr als 20 Theile. Sobald der Farbstoff klar gelöst ist, entfernt man das Kölbchen vom Feuer und fügt nun auf einmal die vorher abgemessene Menge von 6 ccm der Reductionsflüssigkeit hinzu. Fast immer erfolgt dann die Reduccion innerhalb weniger Augenblicke, oft unter stürmischem Aufsieden der Flüssigkeit. Je nach der Natur der vorliegenden Substanz geschieht dann die Ausscheidung der gesuchten Amidonaphtol- oder Naphtylendiaminsulfosäure schon in der Wärme oder beim Erkalten

oder auch gar nicht. Im letzteren Falle wird man durch Versetzen kleiner Proben der Reductionsflüssigkeit mit den bei Beschreibung der einzelnen Reductionsproducte angegebenen Fällungsmitteln untersuchen müssen, welches derselben dem vorliegenden Falle entspricht. Unter allen Umständen führt schon das Verhalten des Farbstoffes bei der in angegebener Weise ausgeführten Reduction (welche ich im Verlaufe dieser Untersuchung kurzweg als »normale Reduction« bezeichnen werde), zur Sonderung in Gruppen, innerhalb deren die einzelnen gebildeten Reductionsproducte durch wenige, nach ihrer Reinabscheidung anzustellende Proben unterschieden werden können.

Zum Zwecke der genaueren Untersuchung dieser Reductionsproducte habe ich dieselben in grösseren Mengen dargestellt und mich dabei des gleichen Reductionsmittels, aber unter Einhaltung passend gewählter Concentrationsverhältnisse und molecularer Zinnsalzmengen, bedient.

I. Derivate des β -Naphthols.

Die vom β -Naphthol selbst derivirenden Azofarbstoffe geben bekanntermaassen Amido- β -naphthol bei der Reduction¹⁾. Es schien mir indessen angezeigt, das Verhalten derartiger Farbstoffe bei Innehaltung der von mir oben angegebenen Verhältnisse der »normalen Reduction« festzustellen und ich habe zu diesem Zwecke einige Versuche mit dem bekannten β -Naphtholorange (Mandarin) angestellt. Reducirt man diesen Farbstoff genau in der oben angegebenen Weise, so erhält man eine in der Wärme klare, wasserhelle Lösung, aus der sich beim Erkalten glänzende, weisse Nadeln und Sterne abscheiden. Dieselben bestehen nach dem Absaugen und Auswaschen mit verdünnter Salzsäure, Alkohol und Aether, aus reinem salzsaurem Amido- β -naphthol, wie aus dem Verhalten der Krystalle hervorgeht. Dieselben sind in reinem Wasser leicht löslich, die Lösung wird von Alkalien und Ammoniak nicht gefällt, aber stark gebräunt. Essigsaures Natrium dagegen fällt glänzende Schuppen von freiem Amidonaphthol, welches von Aether gelöst wird und bei freiwilligem Verdunsten dieser Lösung in quadratischen Täfelchen sich abscheidet. Eisenchlorid zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats hinzugefügt, bildet reichlich β -Naphtochinon, dessen gelbbraune Nadeln abfiltrirt, ausgewaschen und durch die bekannten Reactionen identificirt werden können.

Dass dieses Reductionsverfahren eine Abkürzung der bisher für die Darstellung von β -Naphtochinon üblichen Vorschrift bildet, bedarf wohl keiner besonderen Erwähnung. Die bei der Reduction zurückgebildete Sulfanilsäure bleibt als salzsaures Salz in der Mutterlauge des salzsauren Amidonaphthols zurück. Es scheint nicht allgemein

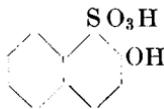
¹⁾ Liebermann, diese Berichte XIV, 1310.

bekannt zu sein, dass die Sulfanilsäure ein leicht lösliches salzsaures Salz bildet, welches man leicht erhalten kann, wenn man concentrirte Lösungen von Natriumsulfanilat mit viel überschüssiger Salzsäure fällt.

II. Derivate der β -Naphtholmonosulfosäuren.

Von den sieben isomeren β -Naphtholmonosulfosäuren sind bis jetzt vier bekannt und der Technik zugänglich geworden. Es sind dies die folgenden:

1. Die sogenannte Bayer'sche oder Croceïnsulfosäure, auch als β -Naphthol- α -Sulfosäure bezeichnete Verbindung¹⁾, für welche meistens die Constitution



angenommen wird. Dass diese Formel indessen nicht einwurfsfrei ist, wird in der nachfolgenden Abhandlung dargethan werden.

2. Die älteste bekannte, auch als Schäffer'sche Säure²⁾ oder β -Naphthol- β -Monosulfosäure bezeichnete Verbindung, deren Constitution wahrscheinlich durch die Formel:



richtig wiedergegeben wird.

3. Die von Cassella & Co.³⁾ durch Verschmelzen der α -Naphthalin-disulfosäure mit Natronhydrat bei 200—250° erhaltene, als β -Naphthol-sulfosäure F bezeichnete Säure, mit welcher die durch Kochen der β -Diazonaphthalin- δ -sulfosäure mit Wasser erhaltene β -Naphthol- δ -sulfosäure von Bayer und Duisberg⁴⁾ identisch ist, und für welche man die Constitution



anzunehmen pflegt. Es ist indessen kein Grund vorhanden, weshalb nicht auch diese Constitution der Schäffer'schen Säure und dann die für jene angegebene der δ -Säure zukommen sollte.

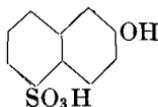
¹⁾ F. Bayer & Co., D. R.-P. No. 18027 vom 18. März 1881.

²⁾ Schäffer, Ann. Chem. Pharm. 152, 298.

³⁾ Cassella & Co., D. R.-P. No. 42112 vom 22. September 1886.

⁴⁾ Bayer und Duisberg, diese Berichte XX, 1426.

4. Die durch Kochen der β -Diazonaphtalin- γ -Monosulfosäure von Dahl & Co.¹⁾ entstehende β -Naphtol- γ -Monosulfosäure, für welche Reverdin und Nölting²⁾ die Constitution



als wahrscheinlich bezeichnen.

Aus jeder dieser vier Säuren gehen durch Einwirkung von Diazoverbindungen Farbstoffe und aus diesen durch Reduction Amidonaphtolsulfosäuren hervor, welche ich je mit dem Buchstaben der zugehörigen Naphtolsulfosäure bezeichne.

1. Amido- β -naphtol- α -sulfosäure.

Der zur Bereitung dieses Körpers benutzte Farbstoff ist nicht im Handel. Er bildet ein leicht lösliches Orange, dessen Calciumsalz in Wasser ebenfalls leicht löslich ist. Bei der in der beschriebenen Weise vorgenommenen normalen Reduction scheidet sich die gebildete Amidonaphtolsulfosäure schon in der Wärme krystallinisch ab. Sie ist stets roth gefärbt und es ist mir nicht gelungen, diese Färbung zu beseitigen. Unter dem Mikroskop bildet sie wohl ausgebildete, rechtwinklig gezackte, blass rosenrothe Blätter.

Zur Darstellung einer grösseren Menge wurden 35 g des Farbstoffes in 200 ccm Wasser gelöst, mit der Auflösung von 45 g Zinnsalz in 60 g Salzsäure reducirt. Zur Reinigung benutzt man eine verdünnte Natriumacetatlösung, in welcher sich die neue Säure beim Sieden etwas leichter löst als in reinem Wasser. Beim Erkalten krystallisirt sie roth gefärbt wieder aus. Ganz kleine Mengen lassen sich auch durch Aufkochen mit Calciumcarbonat und rasches Fällen der filtrirten Lösung mit Salzsäure reinigen; grössere Mengen verschmieren bei Anwendung dieser Methode. Die gereinigte, mit siedendem Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschene und bei 110° getrocknete Säure besass die erwartete Zusammensetzung:

Ber. für $C_{10}H_5$	$\left\{ \begin{array}{l} SO_3H \\ OH \\ NH_2 \end{array} \right.$	Gefunden
S 13.39		13.42 pCt.

Diese Säure ist, wie bereits erwähnt, selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich; schwer löslich in einer Lösung von Natriumacetat, aus der sie beim Abkühlen wieder ausfällt. Alkalien und alkalische

¹⁾ Dahl & Co., D. R.-P. No. 29084 vom 2. März 1884.

²⁾ Reverdin und Nölting, Constitution de la naphthaline, Tab. I, No. 7 und pag. 53.

Erden lösen sehr leicht, die Lösungen färben sich an der Luft sehr rasch tief orangebraun. Auch Oxydationsmittel färben sowohl die neutralen als auch die alkalischen Lösungen dieser Säure tief gelb bis braun. Silbersalze werden sowohl von dieser als auch von allen nachfolgend beschriebenen Säuren sowohl in saurer als namentlich auch in ammoniakalischer Lösung sofort unter Abscheidung pulverigen Silbers reducirt. Natriumnitrit wirkt auf die angesäuerte Lösung der Säure ein, es entsteht aber keine Diazoverbindung, wie beim nachfolgenden Zusatz von β -Naphtholnatrium sich ergab. Diazoverbindungen wirken nicht ein, sondern werden unter Stickstoffentbindung und Braunfärbung zersetzt. Dagegen liefert die neue Säure eine charakteristische Farbenreaction mit Nitrosodimethylanilinchlorhydrat, wenn man beide Körper in etwa 50procentiger Essigsäure zusammen erhitzt. Es entsteht dann ein violetter Farbstoff, dessen wässrige Lösung durch Natronlauge roth gefärbt wird.

2. Amido- β -naphthol- β -sulfosäure.

Das Orange aus Diazobenzol und der Schäffer'schen β -Naphthol- β -sulfosäure kommt im Handel unter verschiedenen Namen vor. Dasselbe ist ein ziemlich schwerlösliches Product, dessen Calciumsalz selbst in siedendem Wasser fast vollkommen unlöslich ist.

Bei der normalen Reduction scheidet sich das gebildete Reductionsproduct schon in der Wärme als weisser Krystallbrei ab, welcher abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wird, bis die Waschwasser zinnfrei ablaufen. Zur Darstellung grösserer Mengen empfehlen sich die bei der vorigen Verbindung angegebenen Mengenverhältniss, nur ist die zur Lösung des Farbstoffes verwendete Wassermenge auf 500 cem zu erhöhen.

Zur Reinigung der Säure sind aus weiter unten ersichtlichen Gründen wässrige Flüssigkeiten nicht anwendbar. In Alkohol ist dieselbe völlig unlöslich. Dagegen gelingt die Krystallisation selbst grösserer Mengen leicht auf folgende Weise, wobei es sich indessen empfiehlt, recht rasch zu arbeiten.

Die rohe Säure wird mit Eisessig zum dünnen Brei angerührt und dieser zum Sieden erhitzt. Sobald die Flüssigkeit siedet, fügt man langsam so viel einer heissen, etwa zwanzigprocentigen wässrigen Lösung von Natriumacetat hinzu, dass Alles in Lösung geht. Nun filtrirt man rasch (wobei sich die Flüssigkeit roth färbt) und fügt zum heissen Filtrat Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure hinzu. Die sofort in Krystallen ausfallende Säure wird heiss filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und so fast vollkommen weiss erhalten. Ein zweimal auf diese Weise umkrystallisirtes, schliesslich noch mit Alkohol und Aether gewaschenes, bei 110° auf constantes Gewicht getrocknetes Präparat ergab bei der Analyse die geforderte Zusammensetzung:

Ber. für $C_{10}H_5$	$\left\{ \begin{array}{l} SO_3H \\ OH \\ NH_2 \end{array} \right.$	Gefunden
S 13.39		13.32 pCt.

Es ist dies die von R. Meldola und von P. Griess bereits erwähnte Verbindung. Meldola, welcher dieselbe durch Reduction seiner Nitrosonaphtolsulfosäure erhielt, beschreibt sie als lange, weisse Nadeln, deren Lösung zersetzlich ist. Griess, welcher sie aus Azofarbstoffen bereitete, bestätigt dies und fügt hinzu, dass die alkalische Lösung dieser Säure sich rasch braun färbe. Diesen Angaben kann ich nachfolgende Beobachtungen hinzufügen.

Kleine Mengen der reinen Säure lösen sich leicht und ohne Zersetzung in siedendem Wasser. Wird eine solche Lösung sofort mit Eis gekühlt, so scheidet sich meist die Säure unverändert in schneeweissen Nadelchen ab. Beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur geschieht dies meist nicht; die Lösung bleibt klar, wird aber zusehends gelb und schliesslich dunkelbraun. Alkalische Lösungen durchlaufen einen ähnlichen Farbenwechsel in wenigen Augenblicken und sind in ihrem Verhalten von alkalischen Pyrogallollösungen nicht zu unterscheiden. Grössere Mengen der Säure lassen sich in Wasser überhaupt nicht ohne Zersetzung lösen, sondern es entstehen braune Lösungen, welche auf Zusatz von Salzsäure violett werden und in denen sich vermuthlich eine ähnliche Umlagerung vollzogen hat, wie ich sie weiter unten für die Amidonaphtoldisulfosäuren beschreiben werde. Das Verhalten dieser Säure zu Oxydationsmitteln und Natriumnitrit ähnelt sehr dem der zuerst beschriebenen α -Verbindung. Dagegen giebt die vorliegende Säure keinen Farbstoff beim Erhitzen mit Nitrosodimethylanilinchlorhydrat.

Ganz besonders charakteristisch ist aber für diese Säure ihr Verhalten zu Diazverbindungen, mit welchen sie leicht und glatt schöne Färbungen liefert. Allerdings müssen die angewandten Diazverbindungen völlig frei von überschüssiger salpetriger Säure sein. Ich benutze daher die leicht rein zu erhaltenden und in trockenem Zustande aufbewahrbaren Diazosulfosäuren. Zur Anstellung der Reaction wird etwas der Amidosäure in Wasser angeschlemmt, dann eine sehr kleine Menge der Diazoverbindung hinzugegeben, wobei die Farbstoffbildung beginnt. Nach einigen Augenblicken fügt man einige Tropfen einer Natriumacetatlösung hinzu, wobei die entstandene Färbung ihre volle Intensität erreicht. Hat man das richtige Mengenverhältniss beider Substanzen getroffen, so verändert sich die erhaltene gefärbte Flüssigkeit weder beim Stehen noch beim Kochen. Aus der sehr grossen Zahl der auf diese Weise erhältlichen Farbenreactionen seien hier nur zwei als Beispiele angeführt. Bei Anwendung von Diazobenzolsulfosäure wird ein fuchsinrother Farbstoff erhalten, dessen Ton durch

Salzsäurezusatz bläulicher und glänzender wird. Tetrazostilbendisulfosäure liefert einen schön roth-violetten Farbstoff, welcher durch Salzsäure in prächtig blauen, in der sauren Mutterlauge völlig unlöslichen, in Wasser aber mit blauer Farbe löslichen Flocken gefällt wird. Keiner dieser Farbkörper färbt auf Wolle.

3. Amido- β -naphthol- δ -sulfosäure.

Dieser Körper entsteht aus den Farbstoffen, welche sich von der Cassella'schen Naphtholsulfosäure F ableiten. Das Anilinderivat derselben kommt im Handel nicht vor, dasselbe ist ein in Wasser ziemlich schwerlöslicher, aus demselben in schönen, rothen, goldglänzenden, weichen Blättern krystallisirender orangerother Farbstoff.

Bei der normalen Reduction kommt das Reductionsproduct schon in der Wärme in schimmernden rosenrothen Nadelchen heraus. Die Darstellung grösserer Mengen, sowie die Reinigung geschieht genau in der für das Amidoderivat der Schäffer'schen Säure beschriebenen Weise. Dabei erhält man das neue Product in deutlich sichtbaren, schimmernden Nadeln, welche aber niemals ganz weiss, sondern ziemlich intensiv violett gefärbt sind.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° auf constantes Gewicht getrocknet.

Ber. für $C_{10}H_5$	$\left\{ \begin{array}{l} SO_3H \\ OH \\ NH_2 \end{array} \right.$	Gefunden
S 13.39		13.35 pCt.

Diese Säure ähnelt im Allgemeinen sehr der soeben beschriebenen β -Säure, doch ist sie etwas reactionsträger als diese. Sie ist in siedendem Wasser weit schwerer löslich. Ihre alkalische Lösung färbt sich nur langsam braun. Ihre kalte, sehr verdünnte wässrige Lösung reducirt Silbernitrat erst nach einigen Secunden und nicht, wie die β -Säure, im Augenblick der Vermischung. Mit Nitrosodimethylanilinchlorhydrat reagirt sie ebenso wenig wie die β -Säure, dagegen verbindet sie sich wie diese mit Diazoverbindungen; doch reagirt sie nur mit einigen derselben, und auch mit diesen langsam und wenig intensiv. So bewirkt z. B. ein Zusatz der Diazoverbindung aus der Brönner'schen β -Naphthylaminsulfosäure bei der vorliegenden Säure nur Bräunung und Stickstoffentwicklung, während dabei aus der β -Säure ein schön roth-violetter Farbstoff erhalten wird. Auch mit Diazobenzolsulfosäure wird nur vorübergehende Rothfärbung, dann aber Bräunung und Stickstoffentwicklung erhalten. Am leichtesten reagirt noch Tetrazostilbendisulfosäure, welche einen schmutzigbraun-violetten, durch Salzsäure mit gleicher Farbe fällbaren Azofarbstoff liefert.

Diese Verschiedenheit des Verhaltens gegen Diazosulfosäuren ermöglicht die leichte Unterscheidung von der β -Säure, welcher die δ -Säure im Uebrigen, wie ja auch zu erwarten war, ziemlich ähnlich ist.

4. Amido- β -naphthol- γ -monosulfonsäure.

Das Anilin-azo-derivat der β -Naphthol- γ -monosulfonsäure ist ein leicht löslicher rother Farbstoff. Der »normalen« Reduction unterworfen wird er ziemlich leicht entfärbt. Die gebildete Amidosäure scheidet sich schon in der Wärme in Krystallen ab. Sie kann durch mehrmaliges Auflösen in einer heissen wässrigen Lösung von Natriumacetat und Wiederausfällen mit Salzsäure, Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether und schliessliches Trocknen sehr leicht völlig rein erhalten werden.

Ber. für $C_{10}H_5$	$\left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ OH \\ SO_3H \end{array} \right.$	Gefunden
S	13.39	13.07 pCt.

Diese Säure ist nicht nur die schwerstlösliche, sondern auch die beständigste der vier Isomeren. Sie bildet kleine blass rosenrothe Kryställchen welche unter dem Mikroskop als kugelige Drusen erscheinen. In Wasser ist sie selbst bei Siedehitze kaum löslich. Gegen Alkalien, Oxydationsmittel und Silbersalze verhält sie sich wie die isomeren, nur ist sie etwas weniger empfindlich. Sie verhält sich völlig passiv sowohl gegen Diazoverbindungen, als auch gegen Nitrosodimethylanilinchlorhydrat in essigsaurer Lösung. Durch das Fehlen beider Farbenreactionen unterscheidet sie sich also von den bisher beschriebenen Säuren, welche entweder die eine oder die andere Reaction gaben.

III. Derivate der β -Naphthol-Disulfosäuren.

Von den Disulfosäuren des β -Naphthols sind bis jetzt bloß zwei näher bekannt geworden. Es sind dies die von H. Baum entdeckten Verbindungen, welche den Gegenstand des bekannten wichtigen D. R.-P. No. 3229 bilden und chemisch etwas einlässlicher von Griess¹⁾ untersucht und als α - und β -Disulfosäure bezeichnet worden sind, während sie in der Technik als R- und G-Säure unterschieden werden. Spätere Untersuchungen haben gezeigt, dass diese beiden Säuren aus den beiden zuerst gebildeten β -Naphtholmonosulfosäuren durch weitere Sulfirung hervorgehen und zwar verdankt die α -Disulfosäure von Griess (R-Säure der Technik) ihre Entstehung der weiteren Sulfirung der β -Naphthol- β -monosulfosäure (Schäffer's Säure) während die β -Disulfosäure von Griess (G-Säure der Technik) aus der β -Naphthol- α -monosulfosäure hervorgeht. Diese letztere Säure ist nun neuerdings gerade durch die Sulfirung von vorher rein abgeschiedener α -Monosulfosäure im Zustande grösster Reinheit erhalten worden. In diesem Zustande zeigt sie Eigenschaften, welche der Rohsäure ab-

¹⁾ Griess, diese Berichte XIII, 1956.

gehen; ihre Salze sowohl als auch die von ihr abgeleiteten Farbstoffe krystallisiren auffallend schön. Für eine derartige vollkommen reine Säure hat die Technik die Bezeichnung β -Naphthol- γ -Disulfosäure adoptirt. Da sich diese Bezeichnung völlig eingebürgert hat, so werde auch ich dieselbe für diese Verbindung benutzen, während ihr Isomeres nach wie vor als α -Disulfosäure bezeichnet werden mag. Der Name einer β -Disulfosäure mag dann der nächsten genauer bekannt werden Verbindung reservirt bleiben.

Bei der Reduction der aus diesen Säuren abgeleiteten Azofarbstoffe bilden sich saure Natriumsalze von Amidonaphtholdisulfosäuren.

1. Amido- β -naphthol- α -Disulfosäure.

Das Anilin-azo-derivat der Disulfosäure R ist im Handel als »Ponceau 2 G« bekannt. Dasselbe enthält regelmässig geringe Mengen des entsprechenden Derivates der Schäffer'schen β -Naphthol- β -monosulfosäure, von welcher das als Ausgangsmaterial benutzte Salz R niemals ganz frei ist. Diese Verunreinigung erwies sich bei meiner Untersuchung als äusserst lästig, sie hängt der erhaltenen Amidosäure hartnäckig an und beeinträchtigt die Schärfe der bei der Analyse erzielten Resultate.

Der »normalen« Reduction unterworfen liefert das Ponceau 2 G eine wasserhelle Lösung, aus der sich zunächst selbst beim Abkühlen nichts abscheidet. Bei einigem Stehen beginnt indessen allmählich die Ausscheidung feiner schneeweisser, seidenglänzender Nadeln. Rascher und reichlicher erhält man dieselben, wenn man die reducirte Flüssigkeit sofort nach der Entfärbung mit dem gleichen Volum gesättigter Kochsalzlösung vermischt. Die Krystallisation beginnt dann sofort und das Ganze erstarrt zum dicken Brei atlasglänzender Nadeln, welche abfiltrirt und nach möglichst vollkommenem Absaugen mit Alkohol und Aether gewaschen und dann sofort getrocknet werden.

Zur Darstellung grösserer Mengen empfiehlt sich die nachfolgende Vorschrift als Resultat zahlreicher Versuche:

40 g käufliches Ponceau 2 G werden in

300 ccm siedendem Wasser gelöst und dann die Lösung soweit abgekühlt, dass der Farbstoff eben noch gelöst bleibt. Sie wird dann mit der lauwarmen Lösung von

45 g Zinnsalz in

50 ccm reiner Salzsäure spec. Gew. 1.19 vermischt und bis zur völligen Entfärbung, welche sehr bald eintritt, stehen gelassen. Nun wird die Flüssigkeit rasch filtrirt und mit

300 ccm klarer gesättigter Kochsalzlösung vermischt. Der sofort entstandene Krystallbrei wird rasch filtrirt und der möglichst trocken gesogene Kuchen zuerst mit 50procentigem, dann mit 95procentigem

Alkohol, schliesslich mit Aether gewaschen und sofort im Dampfschrank getrocknet.

Der so erhaltene Körper ist in trockenem Zustande beständig, in wässriger Lösung aber ganz ausserordentlich zersetzlich. Die warme wässrige Lösung ist schon nach wenigen Minuten völlig zersetzt und in der weiter unten beschriebenen Weise umgewandelt. Zur Darstellung einer für die Analysen ausreichenden Menge reiner Substanz musste daher der nachfolgende Weg eingeschlagen werden.

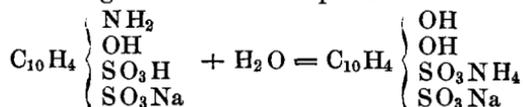
Je 0.5 g der nach obiger Vorschrift bereiteten Substanz wurden in Probirgläsern mit etwa 5 ccm leicht angesäuerten Wassers so rasch als möglich gelöst, die Lösung sofort mit dem gleichen Volum eiskalten Alkohols vermischt und das Glas in eine Kältemischung eingestellt. Es schied sich dann der Körper zum grossen Theil unverändert in seidenglänzenden Nadeln wieder aus. Durch Vereinigung mehrerer so bereiteter Mengen und Wiederholung des gleichen Verfahrens wurde ein Präparat erhalten, welches sich bei der Analyse als saures Natriumsalz einer Amidonaphtoldisulfosäure erwies.

Ber. für $C_{10}H_4$	$\left. \begin{array}{l} NH_2 \\ OH \\ SO_3H \\ SO_3Na \end{array} \right\}$	Gefunden	
		I.	II.
S	18.77	18.12	18.01 pCt.
Na	6.74	6.71	6.70 »

Die Reactionen dieses Körpers, welcher sich unter dem Mikroskop als ein Hanfwerk haarfeiner Spiesse darstellt, sind denen der Monosulfosäuren ganz ähnlich. Alkalien bewirken rasche Oxydation und Bräunung, ein gleiches geschieht durch Oxydationsmittel schon in neutralen Lösungen; weder Diazoverbindungen noch Nitrosodimethylanilin liefern irgend welche charakteristische Färbungen. Silbersalze werden momentan zu metallischem Silber reducirt.

Sehr eigenthümlich ist die bereits erwähnte Zersetzung der wässrigen Lösungen. Dieselben enthalten nach ganz kurzem Erwärmen statt des ursprünglich angewandten Körpers das Ammoniaksalz einer neuen Säure, welche weit löslicher ist, als die erste. Sie kann aus ihrer Lösung nur durch Zusatz grösserer Kochsalzmengen abgeschieden werden und bildet dann graue, längliche Blättchen, welche sich in Wasser sehr leicht, in Alkohol ziemlich leicht lösen und deren Lösung durch Alkalien rasch gebräunt wird.

Dieser Körper ist bis jetzt nicht analysirt worden, aber man wird wohl nicht fehl gehen, wenn man denselben als eine Dioxynaphtalindisulfosäure oder als Natriumsalz derselben anspricht und seine Entstehung etwa in folgender Weise interpretirt:



Die Amido- β -naphthol- α -Disulfosäure findet sich in der Litteratur bereits einmal erwähnt und zwar von Griess ¹⁾, welcher dieselbe als »schmutzig-weiße schmale Blättchen« von der Formel $C_{10}H_4 \cdot NH_2 \cdot OH \cdot (SO_3H)_2 + 3H_2O$ beschreibt. Es ist leicht ersichtlich, dass der genannte Forscher nicht die in schneeweissen seidigen Nadeln als saures Natriumsalz krystallisirende Amidosäure, sondern die durch Zersetzung derselben gebildete Dioxynaphthalindisulfosäure in Händen gehabt hat, auf welche seine Beschreibung vollständig passt.

2. Amido- β -Naphthol- γ -Disulfosäure.

Der Azofarbstoff aus der β -Naphthol- γ -Disulfosäure findet sich im Handel als Orange G in schönen schimmernden Kryställchen. Er ist ausgezeichnet durch sein prächtiges Calciumsalz, welches sich aus der Lösung des Farbstoffes auf Zusatz von Chlorcalcium in grossen dichroischen Krystallgebilden abscheidet und in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerlöslich ist.

Bei der normalen Reduction entsteht eine wasserhelle Lösung, welche auch bei längerem Stehen nichts abscheidet. Dagegen kommt auf Zusatz von Kochsalzlösung das Reductionsproduct in schneeweissen Prismen und verästelten Gebilden heraus. Die Letzteren sind unter dem Mikroskop als Drusen von hübschen Prismen erkennbar.

Obleich dieser Körper weit beständiger ist als sein Isomeres, so thut man doch bei seiner Darstellung gut, die gleichen Vorsichtsmaassregeln zu befolgen, wie sie für dieses angegeben wurden.

Es gelang leicht den Körper völlig rein zu erhalten. Auch er erwies sich nicht als freie Säure, sondern als saures Natriumsalz.

Ber. für $C_{10}H_4$	$\left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ OH \\ SO_3Na \\ SO_3H \end{array} \right.$	Gefunden
S	18.77	18.81 pCt.
Na	6.74	6.70 «

Obleich die Reactionen dieses Körpers genau dieselben sind, wie die des Isomeren, so ist doch, abgesehen von der überaus charakteristischen Krystallform beider Substanzen eine Verwechslung kaum möglich. Die γ -Verbindung zeichnet sich nämlich durch eine ausgesprochene Reactionsträgheit aus. Die alkalische Lösung bräunt sich zwar, aber ganz langsam und dasselbe ist der Fall bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln. Besonders charakteristisch ist der Unterschied im Verhalten gegen Silbernitrat. Silbernitrat wird von der γ -Verbindung zwar auch zu metallischem Silber reducirt, aber erst einige Minuten nach dem Vermischen der verdünnten Lösung, während die

¹⁾ Griess, diese Berichte XIV, 2042.

gleiche Reaction bei der α -Verbindung, wie schon erwähnt im Momente des Vermischens erfolgt.

Beim Kochen der wässrigen Lösung findet dieselbe Umlagerung statt, wie bei der α -Verbindung, aber sie erfolgt ebenfalls weit langsamer, so dass z. B. das Umkrystallisiren der Substanz in Mengen von einigen Grammen bei raschem Arbeiten recht wohl gelingt.

Iedem der vorstehend besprochenen β -Naphtholderivate entspricht ein bekanntes Derivat des β -Naphtylamins von gleicher Stellung der Seitenketten. Die Azofarbstoffe aus denselben werden ebenfalls technisch bereitet und sind namentlich seit Einführung der substantiven Baumwollfarbstoffe von grosser technischer Bedeutung geworden. Die Untersuchung ihrer Reductionsproducte war um so wünschenswerther, weil die dabei zu erwartenden Derivate der Naphtylendiamine durch ihr Verhalten Aufschluss geben mussten über die Stellung der beiden Amidogruppen zu einander. Daraus liess sich dann ein Schluss auch auf die Stellung der entsprechenden Amidonaphtholderivate ziehen, für welche eine directe Stellungsbestimmung nicht möglich ist.

Es mag hier gleich bemerkt werden, dass sämmtliche hierher gehörige Substanzen sich als Derivate von Orthonaphtylendiaminen erwiesen haben, so dass unter Annahme gleicher Stellung für die Naphtholderivate ein ausnahmsloses Eintreten der Azogruppe in die Orthostellung zur vorhandenen auxochromen Gruppe Hydroxyl oder Amid nachgewiesen ist.

IV. Derivate des β -Naphtylamins.

Aus den Azoderivaten des nicht sulfirten β -Naphtylamins entsteht bekanntlich bei der Reduction das gewöhnliche α - β -Orthonaphtylendiamin. Um indessen das Verhalten der wasserlöslichen β -Naphtylaminfarbstoffe in der »normalen« Reduction zu charakterisiren, wurde das Einwirkungsproduct der Diazobenzolsulfonsäure auf β -Naphtylamin dargestellt und in der im Eingang beschriebenen Weise in Portionen von 1 g reducirt.

Bei dieser »normalen« Reduction findet Entfärbung sehr rasch statt und es scheidet sich in der Wärme schon das Reductionsproduct aus, dessen Menge sich beim Erkalten der Flüssigkeit rasch vermehrt. Die ausgeschiedenen Krystalle können nach dem Filtriren in warmem Wasser leicht gelöst und durch Salzsäurezusatz wieder abgeschieden werden. So werden feine weisse Nädelchen des Orthonaphtylendiaminchlorhydrats erhalten. Versetzt man die Lösung derselben mit Salpetersäure, so krystallisirt das Nitrat in langen, haarfeinen weissen Nadeln. Die freie Base ist in Aether löslich und bräunt sich rasch. Sehr charakteristisch ist die Reaction mit Phenanthrenchinon, welches entweder

in wässriger Lösung seiner Bisulfitverbindung zu der mit essigsauerm Natrium und Essigsäure versetzten Lösung des Chlorhydrats gefügt werden kann, oder dessen eisessigsäure Lösung man mit einer essigsäuren Lösung der vorher freigemachten Base vermischt. In beiden Fällen scheidet sich das Naphtophenanthrazin in gelblichweissen, in Lösungsmitteln sehr schwerlöslichen Kryställchen aus, welche unter theilweiser Zersetzung sublimiren und sich in concentrirter Schwefelsäure mit schwärzlich-violetter, beim Verdünnen gelbwerdender Farbe lösen.

Ausser dem β -Naphtylamin selbst wären als basische, mit Diazokörpern reagirende Analoge des β -Naphtols noch die secundären Alkyl- β -Naphtylamine, Phenylnaphtylamin und die Toluylnaphtylamine in Betracht zu ziehen. Für diese aber ist, wie ich früher¹⁾ gezeigt habe, die Reduction behufs Identificirung der von ihnen abgeleiteten Azofarbstoffe gar nicht nöthig, da sie sich schon durch kurzes Kochen mit Säuren glatt in das als Diazoverbindung angewandte Amin und und das zugehörige Azin spalten. Da die Azine Körper sind, welche sich mit grosser Sicherheit erkennen und charakterisiren lassen, so ist es stets leicht, aus dem erhaltenen Azin einen Rückschluss auf das angewandte secundäre Alkyl- β -Naphtylamin zu ziehen. Will man trotzdem auch die Reduction vornehmen, so wird man, wenigstens für die Derivate des Phenylnaphtylamins, das ebenfalls schon von mir beschrieben²⁾ Phenylorthonaphtylendiamin, für die höheren Homologen aber ganz ähnliche Basen erhalten.

V. Derivate der β -Naphtylaminmonosulfosäuren.

Die der Technik zugänglichen Monosulfosäuren des β -Naphtylamins entsprechen in ihrer Stellung den vier vorstehend näher präcisirten Monosulfosäuren des β -Naphtols und werden am besten auch mit den gleichen Unterscheidungsbuchstaben α , β , γ , δ bezeichnet. Ich unterlasse es daher, sie hier nochmals näher zu charakterisiren, sondern bemerke nur, dass ich die aus den zu ihnen gehörigen Azofarbstoffen erhaltenen Reductionsproducte je mit dem gleichen Buchstaben bezeichnen will, wie ihn die Muttersubstanz führt.

1. Reductionsproducte der Farbstoffe aus β -Naphtylamin- α -Monosulfosäure.

Diese Säure, welche durch ein Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik³⁾ bekannt und zugänglich geworden und von Dahl⁴⁾ näher

¹⁾ Diese Berichte XX, 571, 577.

²⁾ Diese Berichte XX, 1184.

³⁾ D. R.-P. No. 20760.

⁴⁾ D. R.-P. No. 29084, 32271, 32276.

charakterisirt worden ist, liefert mit Diazobenzolsalzen einen gelben Farbstoff. Dieser ist aber, wie sich aus den nachfolgenden Beobachtungen ergibt, kein Azo-, sondern ein Diazoamidokörper. Der normalen Reduction unterworfen entfärbt sich seine gelbe Lösung rasch. Es scheidet sich ein Niederschlag aus, welcher gesammelt und durch Umlösen in verdünntem Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt, durch seine Krystallform, seine Salze und seine Diazotirbarkeit als regenerirte β -Naphtylamin- α -Monosulfosäure erkannt wurde. In der Mutterlauge dieser Säure findet sich eine Base, welche durch Uebersättigen mit Natronlauge, Ausschütteln mit Aether und Behandlung mit Phenanthrenchinon in essigsaurer Lösung in das bekannte Hydrazid dieses Chinons übergeführt und somit als Phenylhydrazin erkannt wurde. Neben demselben schien auch etwas Anilin entstanden zu sein.

Da sich somit von der β -Naphtylamin- α -sulfosäure keine Sulfosäure des Orthonaphtylendiamins ableiten lässt, so mag die Bezeichnung »Ortho-Naphtylendiamin- α -sulfosäure« derjenigen Verbindung zugewiesen werden, welche ich s. Z. aus dem Congoroth erhalten habe ¹⁾ und bei Gelegenheit der Besprechung der α -Naphtylaminderivate näher beschreiben werde.

2. Orthonaphtylendiamin- β -Monosulfosäure.

Diese Substanz bildet sich, wenn die Azofarbstoffe aus der sogenannten Brönner'schen, durch Ammoniakbehandlung der Schäffer'schen β -Naphtolsulfosäure entstehenden β -Naphtylaminmonosulfosäure reducirt werden. Als Ausgangsmaterial diente mir das im Handel als »Goldbraun« bezeichnete Anilinderivat.

Bei der normalen Reduction tritt Entfärbung ziemlich rasch ein und das gebildete Reductionsproduct scheidet sich schon in der Wärme aus. Durch Auflösen in einer Lösung von essigsauerm Natrium und Wiederausfällen mit Essigsäure oder Salzsäure lässt es sich rein erhalten. Nach dem Absaugen der Mutterlauge wurde es mit Wasser und alsdann mit Alkohol und Aether ausgewaschen. So bereitet bildet es ein feines gelblichweisses Krystallmehl, welches der Analyse unterworfen wurde.

Ber. für $C_{10}H_5$	$\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \\ SO_3H \end{cases}$	Gefunden	
		I.	II.
S	13.44	13.12	13.24 pCt.

Diese Säure ist in reinem Wasser sehr schwer löslich. Aus der Lösung krystallisirt sie bei längerem Stehen in langen platten Nadeln, deren Bruchstücke unter dem Mikroskop wie rechteckige Tafeln aussehen. Aus der Lösung in essigsauerm Natrium mit Salzsäure gefällt erscheint sie in feinen spitzen Nadelchen.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1719.

Die alkalische Lösung bräunt sich rasch an der Luft. Zusatz von viel Natronlauge bewirkt das Ausfallen eines Natriumsalzes in silberglänzenden Schüppchen. Ferridcyankalium zur alkalischen Lösung gesetzt, bewirkt zunächst Bräunung, dann hellt sich die Lösung wieder auf und wird reingelb.

Eisenchlorid zur wässrigen Lösung gesetzt, erzeugt eine schmutzigrüne Fällung. Die Gegenwart freier Mineralsäuren verhindert diese Reaction.

Am charakteristischsten ist die Reaction dieser neuen Säure mit Phenanthrenchinon, wenn man dasselbe, als Bisulfidverbindung in Wasser gelöst, zu der mit Essigsäure angesäuerten Lösung der Säure in essigsaurem Natrium hinzusetzt und die Mischung durch Einstellen in warmes Wasser ganz langsam anwärmt. Sie trübt sich bald und erstarrt zu einem Brei des citronengelben Natriumsalzes der zugehörigen Naphtophenanthrazinmonosulfosäure. Dasselbe kann, ebenso wie das bereits beschriebene ¹⁾ Isomere, durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol rein erhalten werden.

Ber. für $C_{24}H_{13}N_3SO_3Na$	Gefunden
S 7.40	7.24 pCt.
Na 5.32	5.28 »

Von seinem Isomeren unterscheidet sich dieses Azin dadurch, dass es sich mit rothvioletter Farbe in Schwefelsäure löst, während jenes eine blauviolette Färbung liefert. Weit charakteristischer aber ist, bei diesen und den nachfolgenden Azinen, der Farbenunterschied bei den zugehörigen Eurhodolen. Alle diese Azinsulfosäuren lassen sich äusserst glatt und mit quantitativer Ausbeute im Silbertiegel mit Kalihydrat verschmelzen. Centigramme genügen zur Durchführung der Operation. Das zu der vorliegenden Diamidosulfosäure gehörige Eurhodol wird beim Ansäuern der gelben Lösung der Schmelze in braunen, gelatinösen Flocken erhalten, welche sich in Schwefelsäure mit rein ultramarinblauer Farbe lösen und durch Wasser langsam als kirschrothes Sulfat gefällt werden. Die isomere α -Verbindung löst sich mit indigoblauer Farbe und ihr Sulfat fällt ganz plötzlich als feurig-carminrother, krystallinischer Niederschlag aus.

Orthonaphtylendiamin- δ -sulfosäure.

Diese Verbindung mag, ebenso wie das analoge Naphtolderivat, wegen ihrer grossen Aehnlichkeit mit der β -Verbindung, der γ -Verbindung vorangehen.

Der Azofarbstoff aus der β -Naphtylamin- δ -sulfosäure (auch Säure F genannt) liefert, der normalen Reduction unterworfen, eine

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1719.

klare Lösung, aus der sich beim Erkalten nur wenige Flocken abscheiden. Starke Salzsäure fällt indessen das Reductionsproduct in gelatinösen Flocken, welche gefällter Thonerde sehr ähnlich sehen. Ein Zusatz von Kochsalz vor der Fällung mit Salzsäure liefert ein mehr krystallinisches Product. Durch Auflösen in Natriumacetatlösung, Auffällen mit Salzsäure und Wiederholung dieses Verfahrens wurde die Säure als zwar unansehnliches graues Pulver, aber doch ziemlich rein erhalten.

Berechnet für $C_{10}H_5$	$\left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ NH_2 \\ SO_3H \end{array} \right.$	Gefunden
S	13.44	13.07 pCt.

Diese Säure ist in Wasser leichter löslich, als die β -Verbindung. Die gelatinöse Modification (vermuthlich ein Hydrat) löst sich in Wasser augenblicklich, die krystallinische bei längerem Kochen. Ihr Verhalten gegen Alkalien, Ferridcyankalium und Eisenchlorid ist dasselbe wie dasjenige der β -Verbindung, nur konnte ein krystallisirtes Natriumsalz durch überschüssige Natronlauge nicht abgeschieden werden. Silbernitrat wird von der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung ziemlich rasch zu Silber reducirt. Die Azinreaction verläuft genau wie bei der β -Säure, das Natriumsalz der Naphtophenanthrazin- δ -monosulfosäure krystallisirt ebenfalls aus verdünntem Alkohol in feinen Nadelchen und löst sich in Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe. Das aus diesem Azin gewonnene Eurhodol löst sich in Schwefelsäure mit reinvioletter Farbe, beim Verdünnen entsteht eine braunrothe Fällung des Sulfats. Diese Farbenreactionen sind bei gleichzeitiger Beobachtung mit denen der Isomeren nicht zu verwechseln.

Orthonaphtylendiamin- γ -monosulfosäure.

Das Anilinazoderivat der Dahl'schen Säure 3, oder β -Naphtylamin- γ -monosulfosäure, liefert, der normalen Reduction unterworfen, ein Product, welches schon in der Wärme sich krystallinisch abscheidet. In Natriumacetatlösung wiederholt gelöst und mit Salzsäure aus der heissen Lösung wieder abgeschieden, wird es in Form schimmernder hellbrauner Blättchen erhalten.

Berechnet für $C_{10}H_5$	$\left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ NH_2 \\ SO_3H \end{array} \right.$	Gefunden
S	13.44	I. 13.00 II. 13.02 pCt.

Diese Säure ist in Wasser zwar schwer, immerhin aber leichter löslich als die β -Verbindung. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine prächtig tiefsmaragdgrüne Lösung, aus der sich bei längerem Stehen ein dunkelgrüner Niederschlag absetzt. Die alkalische Lösung bräunt sich langsam. Silbersalze werden reducirt. Das aus

dieser Säure entstehende Azin wird mit Schwefelsäure violett, beim Verdünnen orange. Das zugehörige Eurhodol wird von Schwefelsäure mit schwärzlich-violetter Farbe gelöst. Beim Verdünnen mit Wasser entsteht zunächst eine kirschrothe Lösung, dann fällt das Eurhodolsulfat in schmutzigen Flocken. Die Lösung des Eurhodolkaliums ist orange-gelb.

Auch diese Säure dürfte mit keiner ihrer Isomeren zu wechseln sein.

VI. Derivate der β -Naphthylamindisulfosäuren.

Es sind nur zwei Disulfosäuren des β -Naphthylamins bekannt, welche aus den entsprechenden β -Naphtholdisulfosäuren durch Ammoniakbehandlung hervorgehoben und daher als α - und γ -Verbindung unterschieden werden können. Die Technik kennt sie auch unter den Bezeichnungen »Amido-R-Säure« und »Amido-G-Säure«.

Von diesen beiden Säuren ist, nach einer gütigen Mittheilung von Hrn. Dr. G. Schultz, die β -Naphthylamin- γ -disulfosäure völlig unfähig sich mit Diazverbindungen in irgend welcher Weise zu vereinigen. Sie kommt daher für die vorliegende Arbeit nicht in Betracht.

Dagegen liefert die α -Disulfosäure mit Diazverbindungen leicht schöne Farbstoffe. Von diesen wurde das Anilinderivat der normalen Reduction unterworfen. Dabei wurde eine farblose Lösung erhalten, aus der sich auch beim Erkalten nichts abschied. Eine Abscheidung von Krystallen erfolgt aber, wenn man die entfärbte Lösung mit dem gleichen Volum Salzsäure vermischt. Durch wiederholtes Umlösen in heissem Wasser und Fällen der filtrirten und mit etwas Kochsalz versetzten Lösung mit rauchender Salzsäure wird das neue Product rein erhalten. Dasselbe ergab bei der Analyse Zahlen, welche auf ein saures Natriumsalz einer Naphthylendiamin- α -disulfosäure hinweisen.

Berechnet für $C_{10}H_4$		$\left. \begin{array}{l} NH_2 \\ NH_2 \\ SO_3Na \\ SO_3H \end{array} \right\} \text{ III}$	Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
N	8.24	8.48	—	—	—	pCt.
S	18.82	—	18.77	18.83	—	»

Dieser Körper hinterlässt, auf dem Platinblech geglüht, eine aus Natriumsulfat bestehende Asche; er ist in siedendem Wasser leicht löslich und wird durch Salzsäure aus seiner Lösung als sandiges, aus wohl ausgebildeten oft zu Zwillingen verwachsenen Prismen bestehendes Krystallmehl gefällt, während Kochsalzlösung eine Fällung von feinen spitzen Nadelchen hervorruft. Die wässrige Lösung mit Chlorcalcium- versetzt, scheidet beim Sieden das schwerlösliche saure Calciumsalz

in kleinen schiefen Prismen aus, und auf gleiche Weise lässt sich ein saures Baryumsalz bereiten.

Das Verhalten gegen Alkalien und Silbersalze entspricht dem der vorstehend geschilderten γ -Monosulfosäure, nur oxydirt sich diese Säure langsamer als jene.

Die wässrige Lösung dieses sauren Natriumsalzes fluorescirt schön grün, doch nur bei Abwesenheit von Mineralsäuren. Eisenchlorid, zu dieser wässrigen Lösung gefügt, bewirkt eine prächtige, tief smaragdgrüne Färbung, welche noch intensiver ist, als die der γ -Monosulfosäure.

Die Azinreaction liefert das Natriumsalz der Naphtophenanthrazindisulfosäure als fast durchsichtige, citronengelbe Gallerte, welche durch kein Mittel zur Krystallisation zu bewegen war. Die Schwefelsäurereaction dieses Azins ist sehr charakteristisch, bläulich fuchsinroth, beim Verdünnen erst gelb, dann orange. Die Eurhodolschmelze verläuft sehr glatt, und liefert ein in Wasser völlig unlösliches Eurhodol, dessen tief grünblaue Schwefelsäurelösung beim Verdünnen zunächst violett, dann bordeauxroth wird, und schliesslich bei weiterem Verdünnen das freie Eurhodol in Form gelbbrauner Flocken fallen lässt. Die Monoxyeurhodole liefern beim Verdünnen ihrer Schwefelsäurelösung stets die Sulfate, welche durch Wasserzusatz nicht zerlegt werden.

Die vorstehende Untersuchung umfasst alle β -Naphtol- und β -Naphtylaminderivate, deren sich die Technik zur Zeit bedient. Mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Reactionen dürfte es unschwer gelingen, jeden hierher gehörigen Azofarbstoff auf seinen Ursprung zurückzuführen. Doch möchte ich zur Vermeidung von Enttäuschungen bemerken, dass es, bei der immerhin grossen Aehnlichkeit vieler der hier beschriebenen Substanzen unter sich, nicht rätlich ist, derartige Reductionsproducte lediglich nach den hier gemachten Angaben identificiren zu wollen. Es dürfte sich vielmehr empfehlen, das erzielte Resultat jederzeit durch Herstellung des entsprechenden Körpers aus einem passend gewählten Azofarbstoff bekannter Zusammensetzung und vergleichende Prüfung des so erlangten Präparates mit dem aus dem zu untersuchenden Farbstoff erhaltenen zu kontrolliren. Da zu einem derartigen Controlversuch die Menge von 1 g eines annähernd reinen Farbstoffes völlig ausreicht, so kann weder der für eine derartige Controle nöthige Aufwand an Zeit noch an Material hindernd ins Gewicht fallen. Gerade bei diesen Körpern ist der ganze Habitus derselben, sowie die unter möglichst gleichen Verhältnissen anzustellende vergleichende Beobachtung zur Erlangung eines völlig sicheren Resultates ebenso wichtig, wie die einzelnen Reactionen, durch welche ich die verschiedenen Substanzen zu charakterisiren versucht habe.

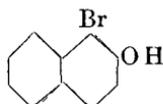
Zum Schluss genüge ich der angenehmen Pflicht, Hrn. R. Zaertling, welcher mich bei diesen Untersuchungen mit grossem Eifer und Geschick unterstützt hat, meinen besten Dank zu sagen.

Organisches Laboratorium der Königl. technischen Hochschule zu Berlin.

641. Otto N. Witt: Ueber die Constitution der β -Naphtol- α -monosulfosäure.

(Eingegangen am 20. December.)

Die sogen. β -Naphtol- α -sulfosäure bildet sich bekanntlich regelmässig als Nebenproduct der Schäffer'schen Säure bei der Sulfirung des β -Naphtols sowohl in der Wärme¹⁾ als auch in der Kälte²⁾. Sie wird ferner in bemerkenswerth glatter Weise durch Kochen der von der Badischen Anilin- und Sodafabrik entdeckten β -Diazonaphtalin- α -sulfosäure mit angesäuertem Wasser erhalten³⁾. Ueber die Constitution dieser für die Farbenfabrikation ausserordentlich wichtig gewordenen Säure haben Armstrong⁴⁾, Claus und Volz⁵⁾, und Reverdin und Nölting⁶⁾ Untersuchungen angestellt. Armstrong, welchem es gelang, durch Behandlung mit Brom diese Säure in ein Monobrom- β -Naphtol überzuführen, für welches er die Constitution



als erwiesen betrachtet, nimmt eine entsprechende Stellung auch für die Sulfosäure an. Zu demselben Schlusse kommen auch Reverdin und Nölting, indem sie zugleich darauf hinweisen, dass der durch eine derartige Stellung bedingte Eintritt der Azogruppe in die β_2 -Stellung bei Bildung der entsprechenden Farbstoffe eine will-

¹⁾ F. Bayer & Co., D. R.-P. 18027 (1881).

²⁾ Leonhardt & Co., D. R.-P. 33857 (1884).

³⁾ Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. 20760 (1881).

⁴⁾ Armstrong, diese Berichte XV, 200.

⁵⁾ Claus und Volz, diese Berichte XVIII, 3154.

⁶⁾ F. Reverdin und E. Nölting, La constitution de la naphtaline, pag. 52 (1887).