

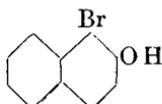
Zum Schluss genüge ich der angenehmen Pflicht, Hrn. R. Zaertling, welcher mich bei diesen Untersuchungen mit grossem Eifer und Geschick unterstützt hat, meinen besten Dank zu sagen.

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).

kommene Erklärung für die Eigenartigkeit dieser Farbstoffe sowohl, als auch für die auffallende Langsamkeit ihrer Bildung biete. Dass die Stellung der Sulfogruppe bei dieser Säure einen ungewöhnlichen Einfluss auf die Farbstoffbildung ausübt, wird auch durch die Unfähigkeit der zugehörigen β -Naphthylamin- α -Sulfosäure, Azofarbstoffe zu liefern (siehe die vorstehende Abhandlung), erwiesen.

Gegen den Armstrong'schen Stellungsnachweis lässt sich geltend machen, dass das α -Brom- β -naphthol sehr wohl auch das durch die nascirende Bromwasserstoffsäure gebildete Spaltungsproduct einer intermediär entstandenen Bromnaphtholsulfosäure sein kann und daher nicht nothwendiger Weise das Bromatom in gleicher Stellung enthalten muss, in welcher die Sulfogruppe sich anfänglich befand.

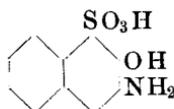
Claus und Volz sind auf Grund einer Ueberführung dieser Säure in ein Dichlornaphthalin vom Schmelzpunkt 61° , für welches sie, wie mir scheint, ohne genügende Begründung, die Stellung β_1 - β_2 annehmen, dazu gelangt, der fraglichen Naphtholsulfosäure die Constitution



zu ertheilen.

Es schien mir von Interesse, auf einem neuen Wege die Stellungenbestimmung bei dieser Säure zu versuchen. Eine Gelegenheit dazu bot sich durch Herstellung des in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Amidoderivates dieser Säure.

War die Armstrong'sche Stellungenbestimmung richtig, dann konnte dieser Amidonaphtholsulfosäure nur die Stellung



zukommen, da Azogruppen bekanntlich niemals in die Metastellung zu vorhandenem Hydroxyl treten und somit die Möglichkeit einer Besetzung der zweiten α -Stellung durch die Azogruppe ausgeschlossen erschien.

War diese Annahme richtig, dann musste diese Amidonaphtholsulfosäure durch Abspaltung der Sulfogruppe ein Amidonaphthol von der Stellung β_1 - β_2



liefern, welches sich voraussichtlich zu dem bisher vergeblich gesuchten dritten isomeren Naphtochinon oxydiren lassen würde.

Die auf Grund dieser Erwägung angestellten Versuche haben bewiesen, dass die Armstrong'sche Constitutionsformel für diese Säure unhaltbar ist. Ob sie durch die von Claus und Volz vorgeschlagene ersetzt werden kann, darüber sind Versuche im Gange, welche durch den Eintritt der Ferien unterbrochen wurden, über deren Ergebnisse demnächst zu berichten, ich mir indessen vorbehalte.

Erhitzt man die beschriebene Amidonaphtolsulfonsäure im zugeschlossenen Rohre mit concentrirter Salzsäure während 4—5 Stunden auf 120° , so findet sich in den Röhren eine weisse Krystallisation eines neuen Körpers, während gleichzeitig sehr geringe Mengen der Säure unter Verkohlung zersetzt sind. Die von dem weissen Körper abfiltrirte wässrige Mutterlauge enthält geringe Mengen desselben Körpers gelöst, daneben sehr reichliche Mengen von Schwefelsäure und Chlorammonium. Es war also nicht nur die Sulfogruppe abgespalten, sondern auch die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt worden und der ausgeschiedene weisse Körper konnte kaum etwas anderes sein, als ein Dioxynaphtalin. Da er ziemlich grosse Tendenz zeigte, an der Luft sich unter Dunkelfärbung zu zersetzen, so wurde von seiner Reindarstellung vor der Hand abgesehen. Er wurde vielmehr in einer grossen Menge siedenden Wassers aufgenommen, die filtrirte Lösung wurde gut gekühlt und mit einer Lösung von Eisenchlorid versetzt. Es schieden sich gelbe Flocken eines Chinons aus, welche in Aether aufgenommen wurden. Beim Einengen der ätherischen Lösung schied das Chinon in granatrothen Krystallkörnern sich ab.

Ogleich nun diese Körner den gelben Nadeln des β -Naphtochinons, welche man bei der gewöhnlichen Darstellung desselben erhält, durchaus nicht ähnlich sahen, zeigten sie sich doch chemisch als völlig identisch mit demselben. Als schärfster Beweis für die Identität dieses Chinons mit dem gewöhnlichen β -Naphtochinon wurde aus dem erhaltenen Product durch Behandlung desselben mit Orthophenylen-diamin das zugehörige Naphtophenazin dargestellt und in gewohnter Weise durch wiederholte Destillation, Darstellung des Sulfats (wobei der früher von mir beschriebene Dimorphismus auftrat, welcher bei einem symmetrischen Naphtophenazin, wie ein solches vom γ -Naphtochinon deriviren müsste, nicht denkbar ist) und schliessliche Krystallisation der Base aus Benzol gereinigt. Durch Krystallform, Schwefelsäurereaction und den scharf bei 142.5° liegenden Schmelzpunkt erwies sich dieses Azin als absolut identisch mit dem seiner Zeit von mir beschriebenen, auf verschiedene Weisen erhaltenen α -, β -Naphtophenazin.

Auch das aus dem erhaltenen Chinon bereitete Hydrazid entsprach durchaus dem Hydrazid des β -Naphtochinons.

Es geht daraus hervor, dass die Amidogruppe in der Amido- β -naphtol- α -sulfosäure die Stellung α^1 einnimmt und dass somit auch die

Azogruppe in diese Stellung eingegriffen haben muss. Ein Besetztsein dieser Stelle durch die Sulfogruppe, wie ein solches durch die Armstrong'sche Constitutionsformel angenommen wird, ist somit nothwendigerweise ausgeschlossen.

Organisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule
zu Berlin.

642. Edmund O. von Lippmann: Ueber einige seltenere Bestandtheile der Rübenasche.

(Eingegangen am 22. December.)

Anknüpfend an die im letzten Hefte dieser Berichte gegebene Mittheilung von Hrn. Baumert, das regelmässige Vorkommen von Borsäure in der Asche des Weines und Weinstockes betreffend, gestatte ich mir zu erwähnen, dass sowohl die Asche vieler Zuckermuster, als auch die von Zuckerrüben und Rübenblättern gleichfalls die Anwesenheit von Borsäure erkennen lässt; die Reactionen sind meist so deutlich und unzweifelhaft, dass das Vorhandensein von mehr als bloss minimalen Spuren vermuthet werden darf, doch reichen meine Beobachtungen nicht aus, um auf die Häufigkeit oder Regelmässigkeit dieses Vorkommens einen bestimmten Schluss zu ziehen.

Ein selteneres Element, das sich in oft recht erheblicher Menge in den Schlempekohlen, die bei der Verarbeitung von Melassen gewonnen werden, anhäuft, ist das Vanadin; seine Anwesenheit macht sich durch auffällige Färbungen (meist blau oder blaugrau) bemerklich, und der Procentgehalt der Schlempekohle an diesem Körper kann kein allzugeringer sein, da es mir (schon vor etwa acht Jahren) gelang, aus ausgesuchten Stücken, die dem Vorrathe einer rheinischen Fabrik entnommen waren, nach dem von Fresenius angegebenen Verfahren, ca. 1.5 g reines vanadinsaures Natrium abzuscheiden. Auch an den Schlempekohlen der hiesigen (Rositzer) Zucker-Raffinerie sind die oben erwähnten Färbungen schon wiederholt beobachtet worden; genauere quantitative Bestimmungen liegen indess noch nicht vor, auch ist nicht festgestellt, in welcher Verbindungsform das Vanadium vorhanden ist. Erwähnt sei noch, dass Wachtel schon vor mehreren Jahren Vanadin auf Grund qualitativer Reactionen in der Rübenpottasche vermuthete.

Von anderen metallischen Elementen finden sich Mangan, Cäsium und Kupfer spurenweise in der Asche von Rüben, Rübenblättern und