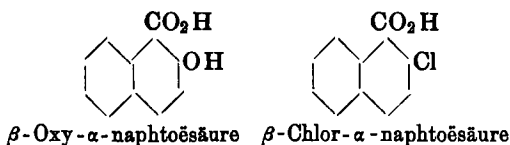


der α -Naphtoessäure übereinstimmen. Daher steht in der Chlor- α -naphtoessäure und demzufolge auch in der β -Oxynaphtoessäure die Carboxylgruppe in α -Stellung. Nun sind im Naphtalinmolekül zwar vier α -Stellungen vorhanden, aber nur eine derselben ist einer β -Stellung benachbart. Dass in der β -Oxy- α -naphtoessäure das Carboxyl gerade diese α -Stellung einnimmt, folgt sowohl aus der violetten Eisenreaction der β -Oxynaphtoessäure wie aus der Darstellungsweise dieser Säure, welche beide der Salicylsäure entsprechen, sowie aus der Bildung von β -Naphtocumarin aus dem Aldehyd dieser Säure nach Kauffmann¹⁾. Daher besitzen die beiden hier besprochenen Säuren folgende spezielle Constitution:



a priori wäre auch noch die benachbarte β -Stellung für β -Oxynaphtoessäure denkbar gewesen. Aus dem thatsächlichen Befund ergibt sich aufs Neue die grosse Regelmässigkeit, welche bei der Substitution in der Naphtalinreihe stattfindet.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

82. W. Pfitzinger und C. Duisberg: Ueber die Constitution der β -Naphtol- α -monosulfosäure und der β -Naphtol-A-disulfosäure (R).

(Eingegangen am 15. Februar.)

Als Beitrag zur Kenntniss von Sulfosäuren des β -Naphtols resp. β -Naphtylamins mag eine kurze Notiz über einige Beobachtungen dienen, welche von uns gelegentlich bereits im Jahre 1887 im Laboratorium der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. gemacht wurden.

1. β -Naphtol- α -monosulfosäure.

Nachdem Claus und Volz (diese Berichte XVIII, 3154) den Beweis dafür erbracht zu haben glaubten, dass die Bayer'sche so-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 686.

genannte β -Naphtol- α -monosulfosäure (F. Bayer & Co., D. R.-P. No. 18027 (1881)) in Wirklichkeit eine β -Naphtol- β -monosulfosäure sei, suchten wir den mit den Dichlornaphtalinen geführten Beweis dadurch zu controlliren, dass wir die Bayer'schen β -Naphtolmonosulfosäuren durch Erhitzen mit Ammoniak im Autoclaven in die entsprechende β -Naphtylaminmonosulfosäure überführten, aus der gereinigten Amidosäure, deren Identität mit der durch Erhitzen von rauchender Schwefelsäure mit β -Naphtylamin (D. R.-P. No. 20760 und 29084) zuerst von der Badischen Anilin- und Sodafabrik dargestellten Säure festgestellt worden war, in bekannter Weise die Diazoverbindung darstellten und diese dann mit Zinnchlorür in der Kälte in die Hydrazinsulfosäure umwandelten. Die Hydrazinsulfosäure wurde abfiltrirt, durch Auflösen in heisser Soda von anhaftendem Zinnchlorür befreit, durch Ausfällen mit Säure und Waschen mit Wasser gereinigt und dann durch Kochen mit Kupfersulfat, bis keine Stickstoffentwicklung mehr stattfand, die Hydrazingruppe durch Wasserstoff ersetzt. Die auf diese Weise gebildete Naphtalinmonosulfosäure wurde dem Reaktionsgemisch durch Kochen mit Baryumcarbonat entzogen, das Baryumsalz mit Soda in das Natronsalz übergeführt und in dieser Form mit Aetznatron im Silbertiegel verschmolzen.

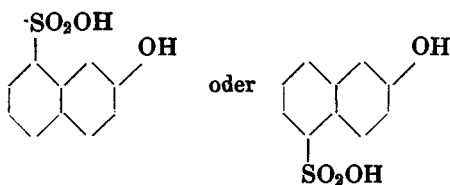
Nachdem die Schmelze in bekannter Weise mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und von der schwefligen Säure befreit worden war, schieden sich aus der heiss filtrirten Lösung beim Erkalten glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 96° C. ab, die somit, wie ferner deren Verhalten gegen Eisenchlorid, Chlorkalk und Diazoverbindung zeigte, reines α -Naphtol waren.

Da nun in dem oben beschriebenen Verfahren eine Methode angewandt worden ist, bei der die Möglichkeit einer Atomumlagerung, zu der ja sonst die Naphtylamin- resp. Naphtolsulfosäuren so leicht neigen, auszuschliessen ist, so bedarf es keines weiteren Beweises, dass die sogenannte β -Naphtylamin- α -monosulfosäure, und da diese durch Kochen ihrer Diazoverbindung mit Wasser mit Leichtigkeit in die Bayer'sche β -Naphtolmonosulfosäure übergeführt werden kann resp. umgekehrt aus ihr entsteht, also auch diese in der That eine α -Sulfosäure des β -Naphtylamins resp. β -Naphtols ist.

Nachdem nun Witt (diese Berichte XXI, 3489¹⁾) gezeigt hat, dass die Bayer'sche β -Naphtol- α -monosulfosäure keine Orthoverbindung ($\beta_1 - \alpha_1$) sein kann und die Annahme einer Metaverbindung ($\beta_1 - \alpha_2$) deshalb ausgeschlossen erscheint, weil das aus der Bayer'schen Säure von uns dargestellte Dioxynaphtalin keine sonst der Meta-

¹⁾ Siehe Armstrong: Proceedings of the chemical society No. 61, 8.

verbindung eigenthümliche Eigenschaft zeigt, bleiben als wahrscheinliche Constitution für diese Säure nur die beiden folgenden Möglichkeiten übrig:



2. β -Naphthol-A-disulfosäure (R-Salz).

In derselben Weise wie oben beschrieben wurde versucht, einige Anhaltspunkte über die Constitution der β -Naphtholdisulfosäure (R)¹⁾ zu gewinnen.

Ausgehend von dem technischen R-Salz des Handels wurde dieses durch Erhitzen mit Ammoniak im Autoclaven in die β -Naphthylamindisulfosäure R übergeführt, diese durch Umkrystallisiren gereinigt, in ihre in Wasser schwer lösliche und aus demselben in schönen hellgelben Nadelchen auskrystallisirende Diazoverbindung verwandelt, mit Zinnchlorür die Hydrazinverbindung dargestellt, diese wie oben isolirt und aus Wasser, in dem sie in der Wärme leicht löslich ist, umkrystallisirt. Sie wird so in schönen weissen Nadeln erhalten. Kocht man diese Hydrazinverbindung nun mit Kupfersulfat, so entweicht Stickstoff und es bildet sich eine Naphthalindisulfosäure.

Wird diese Naphthalindisulfosäure mit Aetznatron im Kölbchen bei 250—280° C. verschmolzen, so entstehen neben einander ein Dioxynaphtalin und eine Naphtholmonosulfosäure. Das Dioxynaphtalin wurde der angesäuerten Schmelze mit Aether entzogen und bildete nach dem Umkrystallisiren aus Wasser harte, bei 183—184° C. (uncorr.) schmelzende Nadeln. Die Naphtholmonosulfosäure krystallisirt aus der sauren Lösung als Natronsalz aus und giebt mit Diazobenzol jenen charakteristischen, der β -Naphthol- δ -monosulfosäure (Naphthol-sulfosäure F)²⁾ eigenen krystallinischen Farbstoff, mit α -Diazonaphtalin einen blauvioletten, in kochendem Wasser kaum löslichen Niederschlag.

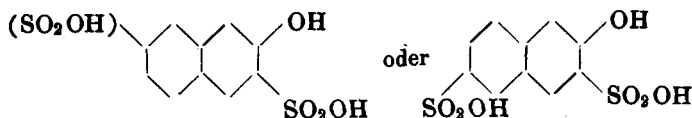
Der Schmelzpunkt des Dioxynaphtalins sowie die Eigenschaft der isolirten β -Naphtholmonosulfosäure machen es wahrscheinlich, dass die von uns aus der β -Naphthylamindisulfosäure R dargestellte Naphthalindisulfosäure identisch mit der von Ebert und Merz³⁾ beschriebenen α -Naphthalindisulfosäure ist, mithin der β -Naphthol- resp. β -Naphthyl-

¹⁾ Griess, diese Berichte XIII, 1958.

²⁾ Fr. Bayer und C. Duisberg, diese Berichte XX, 1431.

³⁾ Diese Berichte IX, 592.

amin-A-disulfosäure (R) eine der beiden folgenden Constitutionsformeln zukommen wird:



Elberfeld, im Februar 1889.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.

83. Alfred Einhorn: Zur Kenntniss der Nebenalkaloide des Cocaïns.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. Februar.)

Vor einiger Zeit haben die HH. C. Liebermann und F. Giesel¹⁾ Mittheilungen über das Verhalten der amorphen Nebenbasen des Cocaïns bei einstündigem Kochen mit Salzsäure gemacht und gezeigt, dass die Hauptmenge jener Substanzen sich hierbei in Säuren und Ecgonin spaltet. Diese Beobachtung, welche in der Technik schon seit längerer Zeit bekannt war und bisher geheim gehalten worden ist, hat die Firma C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim seiner Zeit veranlasst die Nebenalkaloide in einer von der Liebermann-Giesel'schen Methode nur insofern abweichenden Weise zu zersetzen als dieselben nicht nur eine Stunde lang, sondern 3 bis 4 Tage mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt wurden. Die salzsaure Lösung wurde alsdann mit Wasser verdünnt, die ausgeschiedenen Säuren entfernt und das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation des salzsauren Ecgonins eingedampft und mit absolutem Alkohol und Aether versetzt, wobei sich die grösste Menge des salzsauren Salzes direct abschied.

Das Filtrat desselben blieb nach dem Entfernen des Alkohols und Aethers einige Monate stehen, um den Rest des Ecgoninchlorhydrates auskrystallisiren zu lassen, der hernach mit Hilfe einer Saugvorrichtung isolirt wurde, wobei dann eine syrupöse Masse zurückblieb, die beim Verdünnen mit Wasser geringe Mengen harziger Materien

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3196.