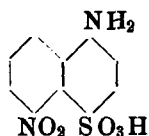


Da dem Letzteren zweifellos die Stellung  $\alpha^1 = \alpha^2$  zukommt, so war damit auch die Constitution der Nitronaphthionsäure bewiesen.

Die Nitrogruppe war somit nicht in die  $\beta$ -Stellung, sondern in die zweite  $\alpha$ -Stelle des andern Kerns getreten, entsprechend der Constitutionsformel:



Ob neben dieser Säure noch eine andere Isomere entsteht, haben wir bis jetzt nicht nachweisen können.

Basel. Universitätslaboratorium.

### 98. R. Nietzki und Joseph Zübelen: Zur Kenntniss der $\beta$ -Naphthol- $\alpha$ -Sulfosäure.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Die im vorletzten Heft dieser Berichte<sup>1)</sup> erschienene Mittheilung von O. N. Witt veranlasst uns, einige bei der Untersuchung der  $\beta$ -Naphthol- $\alpha$ -Sulfosäure beobachtete Thatsachen zu veröffentlichen, da eine Fortsetzung dieser Arbeit von anderer Seite nicht beabsichtigt wird.

Wir enthalten uns deshalb auch aller theoretischen Schlüsse über die Constitution dieser Säure und stellen das vorliegende Material den weiteren Bearbeitern des Gebietes zur Verfügung.

Die Abhandlung von Witt enthält die überraschende Thatsache, dass bei der Einwirkung von Diazverbindungen auf die fragliche Sulfosäure die Azogruppe in die Stelle  $\alpha_1$ , also in dieselbe Stellung wie beim  $\beta$ -Naphthol selber, eingreift.

Die vielfach ausgesprochene und auch von dem Einen<sup>2)</sup> von uns vertretene Ansicht, dass die auffallende Nüancenverschiedenheit, welche die Farbstoffe der isomeren  $\beta$ -Naphtholsulfosäuren zeigen, ähnlich wie bei den  $\alpha$ -Naphtholsulfosäuren mit einer verschiedenen Stellung der Azogruppe zusammenhängt, wird dadurch hinfällig.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3489.

<sup>2)</sup> Nietzki, Chemie d. organ. Farbstoffe, S. 44 u. ff. Berlin, Springer's Verlag.

Unsere Versuche erstreckten sich zunächst auf eine Ortsbestimmung der Sulfogruppe.

Wir gingen von der  $\beta$ -Naphtylamin- $\alpha$ -Sulfosäure aus, deren Zusammenhang mit der obigen Naphtolsulfosäure durch Ueberführung in dieselbe schon zur Genüge bewiesen ist.

Obwohl der Name der fraglichen Naphtolsulfosäure, welche sonst auch als Croceinsäure bezeichnet wird, schon darauf hindeutet, dass eine  $\alpha$ -Stellung der Sulfogruppe darin von den meisten Chemikern angenommen wird, ist diese bis jetzt unseres Wissens niemals bewiesen worden. Claus und Volz<sup>1)</sup> glauben sogar die Stellung  $\beta_2$  für dieselbe annehmen zu müssen.

Es wurde die betreffende  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure in die Diazoverbindung übergeführt und diese mit Alkohol gekocht.

Der nach Verdampfen des Alkohols verbleibende Rückstand wurde mit Baryumcarbonat neutralisirt und so ein aus heissem Wasser schön krystallisirendes Baryumsalz erhalten.

Letzteres wurde in ein Kaliumsalz verwandelt und dieses mit Kalihydrat verschmolzen, wobei  $\alpha$ -Naphtol mit allen ihm charakteristischen Eigenschaften erhalten wurde. Damit ist die  $\alpha$ -Stellung der Sulfogruppe zweifellos bewiesen.

Bei der Oxydation der Croceinsäure konnte keine Phtalsäure erhalten werden. Wie uns Hr. Nölting unlängst mittheilt, ist es ihm gelungen, dabei Sulfophtalsäure nachzuweisen.

Die Croceinsäure zeichnet sich ferner vor ihren bis jetzt bekannten Isomeren dadurch aus, dass sie durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure ziemlich glatt in ein Nitroderivat übergeführt wird.

Letzteres ist durch die Patentbeschreibung der Farbenfabrik vormals Bayer<sup>2)</sup> in Elberfeld bekannt und wurde von den Entdeckern mit dem Namen »Croceingelb« bezeichnet, obwohl es wegen seines geringen Färbevermögens als Farbstoff ohne Bedeutung ist.

Das Croceingelb bildet ein sehr schönes, in goldgelben Blättchen krystallisirendes Kaliumsalz, welches sich beim Uebersättigen der salpetersäurehaltigen Lösung mit Kaliumcarbonat schwerlöslich abscheidet und durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein zu erhalten ist.

Obwohl das geringe Färbevermögen eine Mononitroverbindung vermuthen lässt, zeigte die Analyse, dass hier eine Dinitronaphtolsulfosäure vorlag.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3154.

<sup>2)</sup> Deutsches Patent No. 18 027 vom 18. März 1881.

Die erhaltenen Zahlen sprechen für die Formel:



Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{SN}_2\text{O}_8\text{K}_2$		Gefunden
C	30.76	30.50 pCt.
H	1.02	1.31 »
N	7.17	7.30 »
S	8.20	8.30 »
K	20.00	20.02 »

Durch verdünnte Säuren wird dasselbe in das Monokaliumsalz übergeführt, welche aus Wasser in langen, gelben Nadeln krystallisirt.

Berechnet		Gefunden
K	11.07	10.97 pCt.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird der Körper leicht reducirt. Es scheidet sich ein farbloses Zinndoppelsalz aus, welches mit Schwefelwasserstoff entzintt wurde.

Aus der durch Eindampfen etwas concentrirten zinnfreien Lösung fallen auf Zusatz von Salzsäure farblose Nadeln aus, welche durch die Analyse als das Monochlorhydrat der Diamidonaphtolsulfosäure erkannt wurden.

für $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{HCl}$	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	41.38	41.50	—	— pCt.
H	3.79	4.10	—	»
N	9.65	—	9.60	»
Cl	12.06	—	—	11.80 »

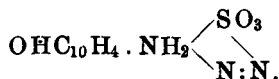
Durch Eisenchlorid und andere Oxydationsmittel wird der Körper in eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Imidverbindung übergeführt.

Dieser Körper krystallisirt in braunen, grün schillernden Nadeln.

für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{SN}_2\text{O}_4$	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	47.61	47.55	— pCt.
H	3.17	3.40	»
N	11.11	—	11.31 »

Die Diamidonaphtolsulfosäure wird durch Behandlung mit Salzsäure und Natriumnitrit in eine Diazoverbindung übergeführt, welche sich in Form von schwer löslichen grünen Nadeln abscheidet.

Die Analyse ergab die Formel:



	Berechnet für $C_{10}H_7N_3O_4S$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	45.28	44.98	—	
H	2.64	2.93	—	›
N	15.84	—	16.10	›

Es war somit nur eine Amidogruppe in die Diazogruppe umgewandelt worden.

Basel, Universitätslaboratorium.

#### 94. Martin Freund: Zur Kenntniss des Hydrastins. IV.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit W. Will <sup>1)</sup> gezeigt, dass das Hydrastinin — das Spaltungsproduct des Hydrastins — unter dem Einfluss von Alkali eine eigenthümliche Reaction erleidet, welche analog der Zersetzung der aromatischen Aldehyde in Alkohol und Säure ist. Wir haben damals darauf hingedeutet, dass ein näheres Studium des Hydrastinins, insbesondere sein Verhalten gegen Phenylhydrazin, Aufschluss darüber ertheilen würde, ob dasselbe als Aldehyd zu betrachten ist. Ich habe schon vor längerer Zeit einige Versuche in dieser Richtung angestellt, die bei Gelegenheit wieder aufgenommen werden sollten, mit deren Veröffentlichung ich aber jetzt nicht mehr zögern möchte, nachdem ich durch ein im letzten Heft der Berichte enthaltenes Referat auf die in den Annalen publicirten, interessanten Untersuchungen von W. Roser <sup>2)</sup> aufmerksam geworden bin.

Zunächst möchte ich die Beobachtung Roser's, dass Cotarnin sowohl wie Hydrastinin sich nicht wie tertiäre Basen verhalten, bestätigen. Ich habe bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Hydrastinin stets die Bildung von jodwasserstoffsäurem Hydrastinin constatirt. Da aber Versuche, die zwischen dem Hydrastinin und seinem Jodmethylat liegenden Basen zu isoliren, nicht von Erfolg gekrönt waren und auch bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid kein leicht fassbares Acetylderivat entstand, so wurde jene Beobachtung nicht weiter verfolgt.

#### Oxydation von Hydrastinin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

In der letzten Abhandlung <sup>1)</sup> war gezeigt worden, dass der eine beim Behandeln von Hydrastinin mit Kaliumhydrat gewonnene Körper

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2400.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 249, 156.