

amin, Dimethylamin und Trimethylamin. Es reagirt anscheinend nicht in der Kälte gegen Harnstoff, Oxamid und Thiocarbamid.

Borfluorid bildet beim Leiten in trockenem und reines Anilin eine weisse feste Verbindung, welche durch Wasser zersetzt wird und bei Anwendung eines Glasgefässes dieses ätzt. Die Substanz löst sich in Holzgeist, aber nicht in trockenem Aether, Petroleumäther, Chloroform oder Benzol. Lässt man das Product einige Wochen im Exsiccator stehen, so giebt es beim Behandeln mit starker Schwefelsäure in einer Bleischale nicht die Fluorreaction, beim Mischen mit Sand und Schwefelsäure aber entwickelt es Fluorsilicium.

---

**201. F. Bender: Ueber die aus  $\alpha$ -Naphtol entstehenden Sulfosäuren.**

(Eingegangen am 10. April.)

Die durch Sulfurirung aus dem  $\alpha$ -Naphtol entstehenden Sulfosäuren sind schon wiederholt Gegenstand sowohl wissenschaftlicher als technischer Bearbeitung gewesen; es existiren eine Menge Vorschriften zur Darstellung solcher Sulfosäuren und sind mannigfache Versuche gemacht worden, die Constitution dieser Säuren aufzuklären, ohne dass indess, trotz mancher richtigen Einzelheiten, ein Einblick in das Wesen der beim Sulfuriren obwaltenden Verhältnisse gewonnen worden wäre. Ausserdem widersprechen sich gerade auf diesem Gebiet die Angaben oft in ganz auffallender Weise.

Diese Widersprüche erklären sich zum Theil dadurch, dass häufig die quantitative Seite der Sache, d. h. die Menge nicht berücksichtigt worden ist, in welcher eine Säure, deren Isolirung in irgend einer Form gelungen ist, bei der Sulfurirung auftritt, dass man also die sogenannten Nebenproducte, welche öfters gerade Hauptproducte waren, vernachlässigte und dem ganzen Sulfurirungsproduct Eigenschaften zuschrieb, welche thatsächlich nur einem Gemengtheil zukamen.

Es kommt hinzu, dass keine der bisher aus  $\alpha$ -Naphtol dargestellten Sulfosäuren scharf durch Reactionen gekennzeichnet worden ist, so dass diejenigen, welche sich mit der Darstellung dieser Säuren beschäftigten, häufig nicht sicher sein konnten, schliesslich dasselbe Product in Händen zu haben, welches dem ersten Darsteller vorlag. Es existiren allerdings eine Reihe von Analysen und Krystallwasserbestimmungen von Salzen, allein gerade diese Charakteristik erscheint

im vorliegenden Fall wenig zur Wiedererkennung einer bestimmten Säure geeignet.

Durch längere Beschäftigung mit den Sulfurungsverhältnissen des  $\alpha$ -Naphtols bin ich zur Erkenntniss von Thatsachen gelangt, welche wie ich glaube geeignet sind, einen näheren Einblick in die hier maassgebenden Bedingungen zu gestatten.

Als bemerkenswerthestes Resultat hat sich dabei ergeben, dass es gewisse Sulfosäuren des  $\alpha$ -Naphtols giebt, aus welchen die Sulfo-Gruppe mit grosser Leichtigkeit wieder abgespalten werden kann, während andere Sulfosäuren sich wieder derartigen Angriffen gegenüber als äusserst widerstandsfähig erweisen. Diese Abspaltung von Sulfo-Gruppen kann erfolgen durch Kochen mit Säuren, z. B. Salzsäure oder mässig verdünnter Schwefelsäure, und sie erfolgt sehr leicht auch bei der Sulfurung selbst, indem die überschüssig angewandte Schwefelsäure im Verein mit dem von Anfang an in der Schwefelsäure enthaltenen und dem beim Sulfuriren gebildeten Wasser bei steigender Temperatur entsulfurirend auf bereits gebildete Sulfosäuren einwirkt. — Solcher Stellen im Naphtol-Molekül, aus denen die Sulfo-Gruppe leicht austritt, giebt es zwei.

Lässt man auf solche Naphtolsulfosäuren Salpetersäure einwirken, so wird ebenfalls die Sulfo-Gruppe eliminirt, und zwar offenbar an demselben chemischen Ort wie bei Anwendung von Salz- oder Schwefelsäure; nur tritt in diesem Fall nicht Wasserstoff, sondern die Nitro-Gruppe an ihre Stelle.

Hierbei hat sich auch gezeigt, dass eine »glatte« (wiewohl nie theoretische) Nitrirung des  $\alpha$ -Naphtols nur dann zu erfolgen scheint, wenn die Nitro-Gruppe andere Substituenten des Naphtolmoleküls verdrängt, während, wenn sie statt eines Wasserstoffatoms eintritt, stets starke Nebenreactionen auftreten. Ein solcher Substituent, welcher eine glatte Nitrirung ermöglicht, ist ausser der Sulfo-Gruppe auch die Nitroso-Gruppe.

Charakteristisch zur Unterscheidung der verschiedenen Naphtolsulfosäuren von einander ist ferner ihr Verhalten gegenüber Diazoverbindungen und salpetriger Säure. Einige dieser Säuren haben nämlich die Eigenschaft, überhaupt keine Azofarbstoffe zu liefern, weshalb man gelegentlich <sup>1)</sup> wohl zu der Annahme der Existenz von Naphtylschwefelsäuren seine Zuflucht genommen hat, eine Annahme, die sich indess analytisch widerlegen lässt <sup>2)</sup>. Richtiger wird diese

<sup>1)</sup> Baum, deutsche Patent-Anmeldung B. 4197 vom 30. Juni 1883.

siehe Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, 2. Aufl., Band I, 626.

<sup>2)</sup> Ein schön krystallisirendes Kalisalz der unten als Disulfosäure (4) bezeichneten Säure, welche keine Azofarbstoffe liefert, giebt nämlich folgende

Thatsache dadurch erklärt, dass bei solchen Säuren gerade diejenigen Stellen im Naphtolmolekül, an welche die Diazogruppe treten kann, durch Sulfogruppen besetzt sind.

Diese keine Azofarbstoffe liefernden Sulfosäuren geben auch keine Nitrosoderivate, und sie sind es auch, welche zwei leicht durch Wasserstoff oder die Nitrogruppe ersetzbare Sulfogruppen enthalten. Es erscheint daher der Schluss gerechtfertigt, dass Diazogruppen, Nitrogruppen, Nitrosogruppen und die leicht eliminirbaren Sulfogruppen alle in dieselben Stellen im Naphtolmolekül treten.

Die folgenden Sulfosäuren sind bisher aus  $\alpha$ -Naphtol erhalten worden:

- 1) Monosulfosäure von Schäffer <sup>1)</sup> und Baum <sup>2)</sup>.
- 2) Sogen.  $\alpha$ -Naphtol- $\alpha$ -sulfosäure <sup>3)</sup>, auch aus Naphtionsäure dargestellt <sup>4)</sup>.
- 3) Monosulfosäure von Liebmann <sup>5)</sup>.
- 4) Disulfosäure, aus welcher technisch Binitronaphtol gewonnen wird <sup>6)</sup>.
- 5) Eine Disulfosäure, welche nitrosirbar ist und Azofarbstoffe liefert <sup>7)</sup>.
- 6) Trisulfosäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik <sup>8)</sup>.

Zahlen: Gefunden Ka 19.68 19.77 19.63 pCt., S 17.07 17.30 17.28 pCt.

Berechnet für  $C_{10}H_5\left\langle\begin{array}{l} OH \\ SO_3 Ka \end{array}\right\rangle_2$  oder  $C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} S O_3 Ka \\ O S O_3 Ka \end{array}\right\rangle$  Ka 20.5, S 16.8.

Da dieses Kalisalz aber durch Zusatz von Pottaschelösung in ein basischeres Salz übergeht, so kann nur die erstere Formel in Betracht kommen.

<sup>1)</sup> Schäffer, Ann. Chem. Pharm. 152, 293.

Journ. für prakt. Chem. (1869), 106, 465.

<sup>2)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> Verein chemischer Fabriken, D. R.-P. 26012, (1883).

<sup>4)</sup> Neville und Winther; diese Berichte XIII, 1949.

Actiengesellschaft für Anilinfabrication, D. R.-P. 46307, (1888).

<sup>5)</sup> Liebmann, deutsche Patent-Anmeldung L. 4327, (1887).

American. Patent 374259, 6. December 1887.

<sup>6)</sup> Schultze, Inaugural-Dissertation, Freiburg i. B. 1883.

Julius, die künstlichen organischen Farbstoffe, S. 41.

<sup>7)</sup> Griess, Engl. Patent 3698, 4. October 1877.

American. Patent 21356, 25. März 1879.

Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. 5411, 12. März 1878.

Seltzer, D. R.-P. 20716, 20. Januar 1882.

Levinstein, Engl. Patent 5692, 30. November 1882.

Leo Vignon, D. R.-P. 32291, 27. Februar 1884 und mehrere englische Patente.

A. Leonhardt & Co., Engl. Patent 11313, 18. August 1887.

<sup>8)</sup> Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. 10785, 28. December 1879.  
Lauterbach, diese Berichte XIV, 2028.

Die wichtigeren Eigenschaften dieser Säuren sind die folgenden.

Die Monosulfosäuren (1) und (2) liefern Azofarbstoffe, geben beim Nitriren unter Rothfärbung und Harzbildung in Binitronaphtol über und geben schön krystallisirte Nitrosoverbindungen, welche beim Nitriren glatt Binitronaphtol liefern.

Die Liebmann'sche Säure (3) liefert Azo- und Disazofarbstoffe; beim Nitriren entsteht unter Rothfärbung und Entwicklung rother Dämpfe verhältnissmässig wenig Binitronaphtolsulfosäure; die Nitrosoverbindung krystallisirt gut und liefert beim Nitriren Binitronaphtolsulfosäure.

Die Disulfosäure (4) liefert weder Azofarbstoffe noch Nitrosoverbindungen; beim Nitriren entsteht glatt Binitronaphtol<sup>1)</sup>.

Die Disulfosäure (5) liefert Azofarbstoffe und Nitrosoverbindungen; beim Nitriren entsteht unter ähnlichen Erscheinungen wie bei der Monosulfosäure (3) Binitronaphtolsulfosäure; die Nitrosoverbindung dagegen ist gut nitrirbar.

Die Trisulfosäure (6) liefert weder Azofarbstoffe noch Nitrosoverbindungen; beim Nitriren entsteht glatt Binitronaphtolsulfosäure.

Ich will nun in folgenden an einem Beispiel zeigen, wie sich das Verhalten der Naphtolsulfosäure gegen salpetrige Säure, Salpetersäure und Diazoverbindungen zur Bestimmung der Constitution verwenden lässt.

Aus den Eigenschaften der Disulfosäure (4) folgt, dass sie als 2, 4-Disulfosäure<sup>2)</sup> betrachtet werden muss.

Durch Entsulforirung (Kochen mit Säure) entstehen aus dieser Disulfosäure zwei Monosulfosäuren, welche beide Azofarbstoffe und Nitrosoverbindungen liefern. Dieselben sind identisch mit obigen Säuren (1) und (2). Die Nitrosoverbindung der Schäffer'schen Säure liefert beim Nitriren glatt Binitronaphtol und giebt mit Eisenvitriol kein Grün<sup>3)</sup>, so wenig wie das  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol<sup>4)</sup>; demnach ist die Schäffer'sche Säure die 2-Monosulfosäure. Die Nitroso-

<sup>1)</sup> Hier möchte ich einen Irrthum berichtigen, welcher sich fast durchgängig sowohl in der wissenschaftlichen, wie in der technischen Litteratur vorfindet. Gewöhnlich wird nämlich angegeben, dass das Binitronaphtol technisch durch Nitrirung der Naphtolmonosulfosäure hergestellt werde. Nun nitriert sich aber die Monosulfosäure qualitativ und quantitativ so schlecht, dass dieses Verfahren wohl niemals praktisch zur Ausübung gelangt ist. Binitronaphtol ist wahrscheinlich stets entweder aus der Disulfosäure (4) oder aus der Nitrosoverbindung der Monosulfosäuren (1) und (2) fabricirt worden.

<sup>2)</sup> Hydroxyl in 1. — Nomenclatur von Erdmann.

Ann. Chem. Pharm. 247, 310.

<sup>3)</sup> Gans & Co. D. R.-P. 28 065 u. 28 901 (1884). O. Hoffmann, diese Berichte XVIII, 46.

<sup>4)</sup> v. Kostanecki, diese Berichte XX, 3147.

verbindung der  $\alpha$ -Naphthol- $\alpha$ -monosulfosäure verhält sich wie die vorige, giebt aber mit Eisenvitriol einen intensiv grünen Farbstoff<sup>1)</sup>; die Säure ist demnach die 4-Monosulfosäure, ein Resultat, zu welchem auch Witt<sup>2)</sup> auf anderem Wege gelangt ist. —

Das Verhalten der verschiedenen Naphtholsulfosäuren gegenüber salpetriger Säure, Salpetersäure und Diazoverbindungen eignet sich aber auch dazu, um Sulfurirungsgemenge, wie sie gewöhnlich bei der Sulfurirung resultiren, ohne Trennung der Bestandtheile — welche meistens nur sehr schwierig quantitativ zu bewirken ist — analytisch zu untersuchen.

Zu dem Ende wird entweder ein solches Gemenge nach Ueberführung in die Kalksalze in schwach angesäuert verdünnter Lösung so lange mit Nitritlösung von bekanntem Gehalt versetzt, bis freie salpetrige Säure auch nach längerer Zeit noch nachweisbar ist, oder man titrirt die alkalische verdünnte Lösung mit Diazoxylolösung von bekanntem Gehalt, bis eine Probe, mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, dann ausgesalzen und filtrirt, im Filtrat nach dem Alkalischemachen keine Farbstoffreaction mit Diazoxylol mehr zeigt. Es wird so die Procentzahl erhalten, zu welcher  $\alpha$ -Naphthol in nitrosirbare, beziehungsweise azofarbstoffgebende Sulfosäuren übergeführt worden ist.

Die Titration mit Diazoxylol ist bei Gegenwart der Monosulfosäure (3) mit einem Fehler behaftet, da diese Säure sich mit 2 Mol. Diazoverbindung vereinigen kann. Berücksichtigt man indess, dass sie nur bei zu hohem Erhitzen entsteht, wobei zugleich Nebenreaktionen auftreten, so ergibt sich, dass der erwähnte Fehler wenigstens für die Praxis ohne Belang ist.

Die Säuren, welche durch Titration gefunden werden, können daher sein: die Monosulfosäure (1) und (2) und die Disulfosäure (5). Der Rest des Naphthols ist alsdann in die Disulfosäure (4) und in Trisulfosäure verwandelt.

Um diese beiden Gruppen noch weiter zu zerlegen, muss die Nitrirung zu Hülfe genommen werden. Man verfährt dann folgendermaassen:

a) Um zu entscheiden, wie viel Disulfosäure (4) neben Trisulfosäure gebildet ist, nitrirt man das Filtrat des Xylidinfarbstoffs<sup>3)</sup>. Die

<sup>1)</sup> Gans & Co. D. R.-P. 28 065 u. 28 901 (1884). O. Hoffmann, diese Berichte XVIII, 46.

<sup>2)</sup> Witt, diese Berichte XIX, 1722.

<sup>3)</sup> Dass sich Nitrirungen von Naphtholsulfosäuren ohne wesentliche Beeinflussung des Resultats auch in Kochsalzlösung vornehmen lassen, habe ich durch einen besonderen Versuch constatirt: 35 g  $\alpha$ -naphtholdisulfosaures Kalium (4) gaben in wässriger Lösung nitrirt 20 g, und in Kochsalzlösung nitrirt 18 g Binitronaphtholkalium.

Menge des erhaltenen Binitronaphtols resp. dessen Sulfosäure gestattet dann einen Rückschluss auf die Zusammensetzung des Gemisches.

b) Um zu entscheiden, ob Monosulfosäuren (1) und (2) neben Disulfosäure (5) vorhanden sind, isolirt man die Calcium- oder Baryumsalze der Nitrosoderivate (durch Einwirkung von Nitrit in schwach salzsaurer Lösung auf die Calcium- oder Baryumsalze der Naphtolsulfosäuren), nitriert diese und erhält dann eventuell Binitronaphtol neben dessen Sulfosäure. — Ist Monosulfosäure in erheblicher Menge vorhanden, so wird ausserdem nach Obigem das durch directes Nitriren des Sulfosäuregemisches (ohne Nitrit) erhaltene Binitronaphtol mit Harz vermenget sein.

Berücksichtigt man endlich Differenzen in der Ausbeute an Binitronaphtol resp. dessen Sulfosäure, welche man erhält, wenn man einerseits das ganze Sulfosäuregemisch nitriert (eventuell nach vorheriger Behandlung mit Nitrit), und andererseits erst die Azofarbstoff gebenden Säuren mit Diazoxylol wegschafft und dann die Filtrate vom Azofarbstoff nitriert, so lässt sich hieraus gleichfalls ein Rückschluss auf die Mengen ziehen, in welchen die Monosulfosäuren (1) und (2) und die Disulfosäure (5) vorhanden sind.

Folgender Versuch mag als Erläuterung für das Gesagte dienen:

Aus einer im Grossen aus 80 k  $\alpha$ -Naphtol und 200 k concentrirter Schwefelsäure hergestellten »Schmelze«, welche man während 3 Stunden zwischen 100° C. und 105° C. gehalten hatte, wurde eine Probe entsprechend 100 g  $\alpha$ -Naphtol entnommen und (nach Abkühlung) mit 1 L Wasser unter Vermeidung von Erwärmung vermischt. Die erhaltene Lösung wurde in zwei gleiche Theile getheilt und nun a) die eine Hälfte durch Zusatz von 125 g Salpetersäure (1.38 spec. Gewicht) nitriert. Nach beendeter Reaction wurde mit etwa dem gleichen Volumen Salzwasser vermischt, der Niederschlag nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte abfiltrirt und gepresst. Beim Kochen desselben mit Wasser blieb Binitronaphtol ungelöst, während dessen Sulfosäure in Lösung ging. Beide wurden durch Filtriren getrennt und ersteres durch Pottasche, letztere durch Chlorkalium in das Kalisalz übergeführt. Erhalten wurden 10 g Binitronaphtolkalium und 22 g binitronaphtolsulfosaures Kali. Das durch Nitriren erhaltene Binitronaphtol war schön krystallin und nicht mit Harz vermenget.

b) Die zweiten 500 ccm wurden bis auf ca. 3 L verdünnt, schwach mit Alkali übersättigt und die stets alkalisch gehaltene Flüssigkeit mit Diazoxylollösung (24.2 g Xylidin im Liter) in oben beschriebener Weise titriert. Verbraucht wurden 18.9 g Xylidin, entsprechend 22.5  $\alpha$ -Naphtol, d. h. 45 pCt. des angewandten Naphtols waren in Azofarbstoff gebende Säuren verwandelt worden. Die ganze Flüssigkeit wurde hierauf mit Schwefelsäure angesäuert, bis ein Farben-

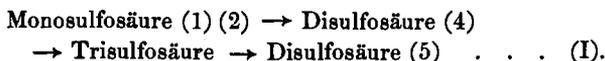
umschlag in dunkelroth erfolgt war, 12 Stunden unter häufigem Umrühren mit Kochsalz in Berührung gelassen und alsdann filtrirt. Das nur noch schwach gefärbte Filtrat wurde bis auf etwa  $\frac{3}{4}$  L eingedampft, wobei sich viel Kochsalz abschied. Nach dem Erkalten wurde filtrirt, das Kochsalz nachgewaschen, das Filtrat auf ca. 50° C. erwärmt und allmählich mit Salpetersäure versetzt, bis Trübung und Reaction eintrat. Nach Beendigung der Reaction wurde filtrirt und der Niederschlag mit heissem Wasser gut ausgewaschen. Er bestand aus Binitronaphtol und wurde, wie oben, in das Kalisalz übergeführt. Ausbeute 8.6 g. Das Filtrat des Binitronaphtols gab nach längerem Stehen eine Ausscheidung, welche der Hauptsache nach aus Binitronaphtolsulfosäure bestand. Diese wurde abfiltrirt, gepresst, in heissem Wasser gelöst und mit Chlorkaliumlösung in das Kalisalz verwandelt. Dasselbe wurde nach dem Erkalten filtrirt und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Es wog trocken 6.6 g.

Da nun die Differenzen in den erhaltenen Mengen Binitronaphtolkalium — 10 g und 8.6 g — offenbar innerhalb der Fehlergrenze der Methode liegen, so ergibt sich, dass das gesammte erhaltene Binitronaphtol der Gegenwart der Disulfosäure (4) seine Entstehung verdankt, dass also die Monosulfosäuren (1) und (2) nicht mehr vorhanden waren (was auch daraus folgt, dass dem Binitronaphtol kein Harz beigemischt war). In Folge dessen kommen die 45 pCt. der mittelst Diazoxylol nachgewiesenen Sulfosäuren lediglich auf Rechnung der Disulfosäure (5), und dass etwas Trisulfosäure vorhanden war, ergibt sich aus den 6.6 g binitronaphtolsulfosauren Kalis, welche durch Nitriren des Filtrats vom Azofarbstoff erhalten wurden.

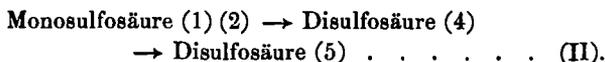
Aus einer grossen Reihe derartiger Untersuchungen hat sich nun Folgendes ergeben:

1. Die Monosulfosäuren (1) und (2) verschwinden sehr rasch bei höherer Sulfurirung. Schon die Schäffer'sche Methode ergibt neben diesen Sulfosäuren die Disulfosäure (4).

2. Bei Anwendung von viel starker (speciell rauchender) Schwefelsäure erfolgt die Sulfurirung bei steigender Temperatur nach folgendem Schema:



Bei Anwendung von wenig gewöhnlicher Schwefelsäure entsteht dagegen nur wenig Trisulfosäure, sondern die Disulfosäure (4) lagert sich in die isomere Säure (5) um:



Arbeitet man mit einem mässigen Ueberschuss von Schwefelsäure, so erfolgt die Sulfurirung nach beiden Schematen zugleich.

Bei starkem Erhitzen liefert in beiden Fällen die schliesslich entstandene Disulfosäure (5) unter Zersetzungserscheinungen und Entwicklung von Schwefelsäure die Monosulfosäure (3).

Eingehendere Mittheilungen über diesen Gegenstand sollen folgen.

Mühlheim a. Main.

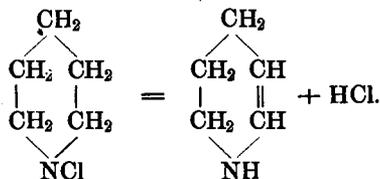
Chemische Fabrik von A. Leonhardt & Co.

## 202. Eug. Lellmann: Ueber die Coniceine.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 11. April.)

Im vorigen Jahre habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. W. Geller der Gesellschaft Mittheilung über die Reaction des Chlorkalks auf Piperidin gemacht; das Einwirkungsproduct dieser Agentien bestand in dem am Stickstoff gechlorten Piperidin,  $C_5H_{10}NCl$ , einer flüssigen, ziemlich zersetzlichen Verbindung, welche beim Aufbewahren für sich Nadeln von salzsaurem Piperidin abschied, aber beim Behandeln mit alkoholischem Kali, wie ich ebenfalls schon kurz berichtete, eine gut krystallisirende Base entstehen liess. Ueber diese Substanz werde ich in Gemeinschaft mit Hrn. R. Schwaderer bald ausführlich Mittheilung machen und will vorgreifend heute nur soviel erwähnen, dass das gechlorte Piperidin bei obiger Behandlungsweise die Elemente der Salzsäure verliert und in ein secundäres Piperidein übergeht:



Diese Base ist indessen nur im Dampfzustande existenzfähig und polymerisirt sich bei niedrigerer Temperatur sogleich zu Dipiperidein:

