

Das Chlorhydrat des Xylenylamidoximäthyläthers wird bei Anwesenheit überschüssiger Salzsäure genau in derselben Weise wie das Chlorhydrat des Benzenylamidoximäthyläthers zerlegt; es wird im letzteren Falle Xylenyläthoximchlorid, $(\overset{4}{\text{C}}\text{H}_3)(\overset{2}{\text{C}}\text{H}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{(1)}{\text{C}}(:\text{NOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{Cl}$, in Gestalt eines gelben, aromatischen Oeles erhalten, das ich indessen aus Mangel an Material nicht weiter habe untersuchen können.

446. Ernst Richter: Ueber Abkömmlinge der beiden isomeren Naphtenylamidoxime ¹⁾.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Labor. DCCLVI.]

(Eingegangen am 1. October.)

Eine Arbeit A. Ekstrand's ²⁾ über die in der Ueberschrift erwähnten Verbindungen hat mich vor einiger Zeit veranlasst, in aller Kürze über die von mir auf demselben Gebiete gleichzeitig gemachten Beobachtungen zu berichten ³⁾; ich ergänze nunmehr die früheren Angaben durch eine etwas ausführlichere Beschreibung der von mir angestellten Versuche.

Die beiden Naphtenylamidoxime habe ich auf bekannte Weise durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die beiden isomeren Naphtonitrile dargestellt und diese mit Hülfe der Sandmeyer'schen Reaction aus α - und β -Naphtylamin bereitet.

Dieser Weg, auf welchem man von dem einen wie dem anderen Nitrile circa 30—35 pCt. der theoretischen Ausbeute erhält, bietet den Vortheil, dass jedes der Nitrile vollständig frei von seinem isomeren gewonnen wird; dagegen haften dem gebildeten Nitril immer geringe Mengen von unzersetzttem Naphtylamin und gebildetem Naphtol an, zu deren Entfernung eine Behandlung des Reactionsproductes mit Säuren und Alkalien nothwendig ist.

Im Uebrigen liessen sich die auf die angegebene Weise dargestellten Naphtoënitrite unschwer durch Destillation im Dampfströme reinigen. Ich habe dabei das α -Naphtoënitrit als gelbes Oel erhalten, welches nach kurzer Zeit zu glänzenden, abgeflachten Nadeln vom

¹⁾ Auszug aus der im Sommer-Semester 1887 der philosophischen Facultät der Universität Berlin unterbreiteten Inaugural Dissertation.

²⁾ Diese Berichte XX, 223 a.

³⁾ Diese Berichte XX, 227 a.

Schmelzpunkt 35° erstarrte. Das β -Naphthoënitrit wurde als rothgelbe krystallinische Masse gewonnen, welche bei dem Umkrystallisiren aus Ligroïn gelbe, bei 63° schmelzende Nadeln lieferte.

Die Verarbeitung der Nitrile auf Amidoxime bietet keine besonderen Schwierigkeiten dar, wenn dabei sehr reine Nitrile in Anwendung gebracht werden. Neben Amidoxim entstehen jedoch immer erhebliche Mengen von dem entsprechenden Naphtoëssäureamid. Um das Amidoxim davon zu trennen, muss man das Reactionsproduct mit Salzsäure ausziehen. Das Amid bleibt dabei ungelöst und das Amidoxim wird aus der erhaltenen sauren Lösung durch Natriumcarbonat gefällt. War das als Ausgangsmaterial benutzte Nitril rein, so kann man den Niederschlag alsbald aus heissem Wasser umkrystallisiren oder das Amidoxim durch Auflösen in Benzol und Fällern mit Ligroïn völlig reinigen.

Dieser Weg führt jedoch nicht zum Ziele, wenn man von einem nicht völlig reinen Nitril ausgegangen ist. In diesem Falle muss man die aus der salzsauren Lösung durch Natriumcarbonat abgeschiedene braune Krystallmasse nach dem Trocknen in absolutem Alkohol lösen und durch Zusatz der äquivalenten Menge Natriumalkoholat in die Natriumverbindung des Amidoxims umwandeln. Diese wird durch absoluten Aether in Krystallen gefällt. Löst man die auskrystallisirte Natriumverbindung nach schnellem Trocknen in Salzsäure auf, so scheidet aus dieser Lösung Natriumcarbonat das Amidoxim in farblosen Krystallen ab, welche durch Aufnehmen in Benzol von anhaftenden Kochsalztheilchen getrennt und durch Fällern mit Ligroïn in fester Form gewonnen werden.

Aus dem β -Naphthoë-nitril habe ich immer eine bessere Ausbeute an Amidoxim, nämlich circa 45 pCt. der theoretischen, als aus dem α -Naphthoënitrit gewonnen, welches nur etwa 25 pCt. der theoretischen Ausbeute an Amidoxim lieferte. Aus diesem Grunde habe ich das β -Naphthylamidoxim etwas eingehender als das α -Naphthylamidoxim untersuchen können.

Die Eigenschaften der beiden isomeren Naphtenylamidoxime sind von mir, wie ich bereits in meiner ersten Veröffentlichung mitgetheilt habe, wesentlich ebenso wie von A. Ekstrand¹⁾ gefunden worden.

Ich gebe im Folgenden nochmals einen kurzen Ueberblick über die hauptsächlichlichen Eigenschaften der beiden Amidoxime, nehme jedoch, da sie auch von anderer Seite untersucht worden sind, davon Abstand, diese Mittheilung mit dem Abdruck der Zahlen zu beschweren, welche ich bei der Analyse der Amidoxime selbst, sowie ihrer Salze erhalten habe.

¹⁾ loc. cit.

Das β -Naphtenylamidoxim, $C_{10}H_7C^{(\beta)}(:NOH)(.NH_2)$

krystallisirt aus heissem Wasser und verdünntem Alkohol in weissen Blättchen, welche leicht von Alkohol und Aether, schwerer von Benzol und Chloroform und nicht von Ligroin aufgenommen werden. Die Substanz löst sich leicht in Säuren, dagegen nur wenig in wässerigen Alkalien, wesshalb man bei der Darstellung ihrer Natriumverbindung den oben angegebenen Umweg einschlagen muss. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 150° .

Das Chlorhydrat des β -Naphtenylamidoxims bleibt bei dem Eindampfen der Lösung als gelbes, nach einiger Zeit erstarrendes Oel zurück. Aus alkoholischer Lösung durch Aether abgeschieden wird es in zu Blättern zusammengewachsenen Nadeln vom Schmelzpunkt 178° (nach Ekstrand) erhalten.

Das α -Naphtenylamidoxim, $C_{10}H_7C^{(\alpha)}(:NOH)(.NH_2)$

bildet glänzende Blättchen, welche auffallender Weise nahezu bei derselben Temperatur wie das β -Naphtenylamidoxim, nämlich bei 148 bis 149° schmelzen. Die Verbindung löst sich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, etwas schwerer in Benzol und Chloroform und nicht in Ligroin. Auch das α -Naphtenylamidoxim wird von Säuren weit leichter als von wässerigen Alkalien aufgenommen; im Allgemeinen reagirt indessen das β -Amidoxim noch etwas träger als die Verbindung der α -Reihe.

Das Chlorhydrat des α -Naphtenylamidoxims zeigt dieselben Eigenschaften wie das Chlorhydrat der β -Verbindung; nur schmilzt das α -Chlorhydrat nach Ekstrand bereits bei 160° .

Die beiden Naphtenylamidoxime zeigen in sehr charakteristischer Weise die bekannten allgemeinen Amidoximreactionen.

Abkömmlinge des β -Naphtenylamidoxims.

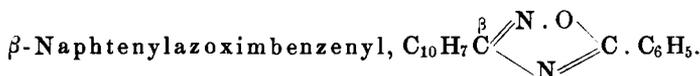
Benzoyl- β -naphtenylamidoxim, $C_{10}H_7C^{(\beta)}(:NOCO.C_6H_5)(.NH_2)$.

Versetzt man β -Naphtenylamidoxim mit der äquivalenten Menge Benzoylchlorid, so scheint kaum eine Einwirkung vor sich zu gehen. Erhitzt man jedoch auf dem Wasserbade, so entsteht unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen eine braune Flüssigkeit, welche plötzlich krystallinisch erstarrt. Durch Behandeln der Krystallmasse mit warmem Wasser zerlegt man das überschüssige Benzoylchlorid und entfernt die gebildete Benzoësäure durch verdünnte Natronlauge. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem, absolutem Alkohol wird das Benzoyl- β -Naphtenylamidoxim in seideglänzenden, verfilzten, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 179° erhalten.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroïn. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird sie in der Kälte nicht angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper unter Umwandlung in das entsprechende Azoxim. Dieselbe Umwandlung wird auch durch Kochen mit Wasser, sowie mit verdünnten Säuren und Alkalien herbeigeführt.

Elementaranalyse:

Berechnet			Gefunden	
			I.	II.
C ₁₈	216	74.48	74.44	—
H ₁₄	14	4.82	5.06	—
N ₂	28	9.65	—	9.55
O ₂	32	11.05	—	—
	290	100.00		



Wird β -Benzoylnaphtenylamidoxim einige Stunden mit Wasser gekocht, so verwandelt sich dasselbe in ein gelbes Oel, welches durch Schütteln mit Aether der Flüssigkeit entzogen wird. Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Azoxim lässt sich durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser reinigen. Es scheidet sich zunächst als Oel ab, wird aber bald krystallinisch. Ein anderer bequemer Weg zur Darstellung dieses Azoxims ist folgender: Das Benzoyl- β -naphtenylamidoxim wird in concentrirter Schwefelsäure gelöst, kurze Zeit erwärmt und die Lösung 24 Stunden sich selbst überlassen. Durch Wasser wird alsdann die Verbindung als ein sich bald zu Krystallen verdichtendes Oel abgeschieden, dessen Reinigung, wie oben erwähnt, vorgenommen wird.

Das β -Naphtenylazoximbenzenyl krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Blättern vom Schmelzpunkt 116°. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroïn. Gegen verdünnte Säuren und Alkalien ist es auch in der Wärme vollkommen indifferent.

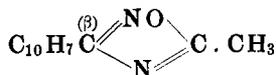
Elementaranalyse:

Berechnet			Gefunden	
			I.	II.
C ₁₈	216	79.41	79.12	—
H ₁₂	12	4.41	4.76	—
N ₂	28	10.29	—	10.55
O	16	5.89	—	—
	272	100.00		

Acetyl- β -Naphtenylamidoxim, $C_{10}H_7\overset{(\beta)}{C}(:NO.CO.CH_3)(.NH_2)$.

β -Naphtenylamidoxim wird von Essigsäureanhydrid unter beträchtlicher Wärmeentwicklung zu einer dunkelbraunen, sehr bald fest werdenden Flüssigkeit gelöst. Zur Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids wird das zerkleinerte Reactionsproduct mit Wasser behandelt und die dadurch gebildete Essigsäure durch Zusatz von Natriumcarbonat neutralisirt. Nachdem die Masse mehrere Male mit Wasser ausgewaschen worden ist, wird sie getrocknet und in heissem absolutem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in braunen, zusammengewachsenen Nadeln ab, welche beim Umkrystallisiren aus heissem Benzol mit schwach gelber Farbe niederfallen. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 154° .

Sie sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, kaltem Benzol, Aether, Chloroform und Ligroin. Von verdünnten Säuren und Alkalien werden sie in der Kälte fast gar nicht aufgenommen. Beim Kochen mit denselben und mit Wasser, wie durch concentrirte Schwefelsäure, verwandeln sie sich jedoch in das, auch von Ekstrand ¹⁾ untersuchte β -Naphtenylazoximäthylen

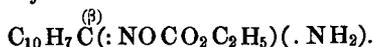


vom Schmelzpunkt 85° . Ekstrand hat 87° beobachtet.

Elementaranalyse des Acetyl- β -naphtenylamidoxims:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{13}	156	68.42	68.20	—
H_{12}	12	5.26	5.40	—
N_2	28	12.28	—	12.34
O_2	32	14.04	—	—
	<u>228</u>	<u>100.00</u>		

β -Naphtenylamidoximkohlen säureäthyläther,



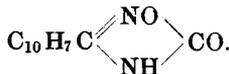
Zur Darstellung desselben wird β -Naphtenylamidoxim in Chloroform gelöst und tropfenweise und unter beständigem Umschütteln mit der äquivalenten Menge Chlorkohlensäureäthyläther versetzt. Fast gleichzeitig tritt eine Trübung der Flüssigkeit ein, indem sich gelbe Oelbläschen von ausgeschiedenem salzsaurem Naphtenylamidoxim an

¹⁾ loc. cit.

den Wandungen des Gefäßes niederschlagen. Nach einigem Stehen giesst man die klare Flüssigkeit ab und lässt das Chloroform an der Luft verdunsten. Es hinterbleibt die Verbindung als eine röthlich gefärbte Krystallmasse. Aus der Lösung derselben in Benzol fällt Ligroin den Körper als schneeweiße Masse. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Verbindung in glänzenden Nadeln vom Schmp. 121°. Es ist bei der Darstellung dieses Körpers jede Temperaturerhöhung über 50° zu vermeiden, da sonst Zersetzung eintritt unter Bildung des hiernach beschriebenen Körpers von sauren Eigenschaften. Der β -Naphtenylamidoximkohlen säureäthyläther ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin. Er zeigt seinen basischen Charakter durch die leichte Löslichkeit in Säuren und vollkommene Unlöslichkeit in kalten Alkalien.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₁₄	168	65.11	64.94	—
H ₁₄	14	5.42	5.41	—
N ₂	28	10.85	—	11.08
O ₃	48	18.62	—	—
	258	100.00		

 β -Naphtenylimidoximcarbonyl,

Die Darstellung dieses Körpers geschieht durch directe Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf β -Naphtenylamidoxim in der Wärme.

β -Naphtenylamidoxim wird mit überschüssigem Chlorkohlensäureäthyläther bis zur vollkommenen Lösung auf dem Wasserbade digerirt. Alsdann wird der überschüssige Chlorkohlensäureäther verdampft und die zurückbleibende, zähe, braune Masse mit verdünnter Natronlauge ausgekocht. Aus der filtrirten alkalischen Lösung fällt beim Uebersättigen mit Salzsäure das freie β -Naphtenylimidoximcarbonyl in Form eines flockigen, schwach gelben Niederschlages nieder. Die Versuche aus demselben durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ein analysenreines Product zu erhalten, misslangen, da der Körper mit grosser Zähigkeit Chlor zurückhielt. Es wurde daher der Niederschlag in Ammoniak gelöst und die Verbindung mit Essigsäure abgeschieden. Aus heissem Benzol krystallisirt alsdann der reine Körper beim Erkalten in glänzenden, weissen, verfilzten Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 216°. Das β -Naphtenylimidoximcarbonyl ist fast

unlöslich in kaltem, wenig mehr löslich in heissem Wasser. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer. Von Alkohol, Aether und Chloroform wird es ziemlich leicht, schwerer von kaltem Benzol aufgenommen. Es löst sich in Kali- und Natronlauge etwas schwerer als in Ammoniak, von welchem es mit grosser Leichtigkeit aufgenommen wird. Aus einer Lösung in heisser concentrirter Natronlauge scheidet sich das Natriumsalz als ein krystallinischer Niederschlag aus. Durch Bleiacetat wird ein weisses Bleisalz, durch Kupfersulfat ein apfelgrünes Kupfersalz aus der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes gefällt.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₁₂	144	67.92	67.71	—
H ₈	8	3.77	4.21	—
N ₂	28	13.21	—	13.31
O ₂	32	15.10	—	—
	212	100.00		

β -Naphtenylamidoximäthyläther,

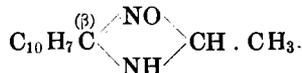


Die alkoholische Lösung von β -Naphtenylamidoxim wird mit der äquivalenten Menge Natriumalkoholat und überschüssigem Jodäthyl versetzt und das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 3—4 Stunden digerirt. Die gelbgefärbte Lösung wird alsdann zur Trockene verdampft und behufs Abscheidung des gebildeten Jodnatriums der Rückstand mit Aether extrahirt. Durch Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Natronlauge wird freies Jod entfernt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt die Verbindung in Form eines gelben trüben Oels. Zur Reinigung wird dasselbe in concentrirter Salzsäure gelöst und die Lösung zur Krystallisation eingedampft. Das in gelbbraunen Nadeln sich absetzende salzsaure Salz löste ich in heissem Wasser und kochte die Lösung bis zur völligen Entfärbung mit frisch ausgeglühter Holzkohle. In dem farblosen Filtrat erzeugt Natriumcarbonat eine milchige Trübung. Aus der milchigen Flüssigkeit krystallisirt nach einiger Zeit der Aether in glänzenden, verfilzten Nadeln. Durch mehrmaliges Auflösen der Verbindung in Alkohol und Fällen mit Wasser gelangt man zu einem reinen Product. Die weissen Nadeln schmelzen bei 74—75°.

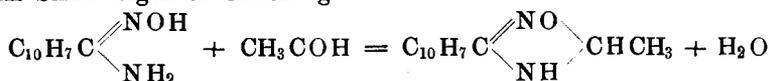
Sie sind sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin. Von Salzsäure werden sie leicht, von Natronlauge gar nicht aufgenommen.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₃	156	72.89	72.67	—
H ₁₄	14	6.54	6.88	—
N ₂	28	13.08	—	13.27
O	16	7.49	—	—
	214	100.00		

Aethyliden- β -Naphtenylamidoxim,

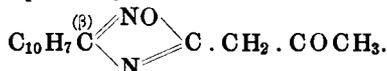
Löst man β -Naphtenylamidoxim in Acetaldehyd auf und lässt einige Tage stehen, so ist unter Wasserabspaltung eine Condensation im Sinne folgender Gleichung:



erfolgt. Durch Wasser wird aus der Aldehydlösung ein Niederschlag gefällt, welcher neben unverändertem Amidoxim den eben erwähnten Körper enthält. Um das Amidoxim zu entfernen, wird die ausgeschiedene Masse mehrere Male mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Den Rückstand kocht man mit viel heissem Wasser aus, woraus die Verbindung beim Erkalten in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln sich abscheidet. Der Schmelzpunkt liegt bei 121—122°. Eine andere Darstellungsmethode ist folgende: β -Naphtenylamidoxim wird in sehr viel heissem Wasser gelöst. Das nach dem völligen Erkalten zum grossen Theil abgeschiedene Amidoxim wird abfiltrirt und die kalte klare Lösung, welche nur wenig aufgelöstes Amidoxim enthält, in einer gut verschlossenen Flasche mit Acetaldehyd geschüttelt. Bei mehrtägigem Stehen dieser Flüssigkeit scheidet sich das in Wasser nahezu unlösliche Condensationsproduct in weissen Nadeln aus.

Das Aethyliden- β -Naphtenylamidoxim ist in kaltem Wasser fast unlöslich, etwas mehr löslich in heissem Wasser. Leicht löst es sich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin. Von Alkalien wird es selbst in der Hitze nicht angegriffen. In verdünnten kalten Säuren ist es unlöslich. Beim Kochen geht es jedoch in Lösung, indem es in seine Componenten zerfällt, was sich durch den Geruch nach Acetaldehyd kund giebt. — Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₃	156	73.59	73.49	—
H ₁₂	12	5.66	5.86	—
N ₂	28	13.21	—	13.37
O	16	7.54	—	—
	212	100.00		

β -Naphtenylazoximacetäthényl,

In einem Kölbchen mit Luftkühlrohr wird β -Naphtenylamidoxim mit Acetessigäther zunächst bis zur Lösung erwärmt und dann dieselbe 3—4 Stunden lang in gelindem Sieden gehalten. Nach Beendigung der Reaction wird der überschüssige Acetessigester durch Destillation im Dampfströme entfernt. Die zurückbleibende zähflüssige Masse löst man in Alkohol und fällt mit Wasser. Es scheidet sich alsdann ein gelblicher Niederschlag aus, welcher zur Befreiung von unverändertem Amidoxim mit verdünnter, kalter Salzsäure ausgezogen wird. Den Rückstand nimmt man in viel heissem Wasser auf. Nach dem Erkalten krystallisirt die Verbindung in perlmutterglänzenden, weissen Blättchen aus, deren Schmelzpunkt bei 108—109° liegt. Die Verbindung ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser. Ausserdem löst sie sich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, aber nicht in Ligoïn. Von Säuren wird die Substanz nicht angegriffen und von Alkalien unter Abspaltung von Essigsäure in β -Naphtenylazoximäthényl umgewandelt.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₁₅	180	71.42	71.40	—
H ₁₂	12	4.76	4.92	—
N ₂	28	11.11	—	11.31
O ₂	32	12.71	—	—
	252	100.00		

Abkömmlinge des α -Naphtenylamidoxims.

Dieselben lassen sich genau nach denselben Methoden darstellen, welche ich bei Beschreibung der β -Derivate bereits erörtert habe. Ich beschränke mich daher darauf, die hauptsächlichsten Eigenschaften der von mir dargestellten Derivate des α -Naphtenylamidoxims anzuführen.

Acetyl- α -Naphtenylamidoxim,



Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 129°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligoïn kann es leicht gereinigt werden. Von verdünnten Säuren wird es aufgenommen. In Alkalien

ist es unlöslich. Die Umwandlung in das auch von A. Ekstrand dargestellte und von demselben bereits beschriebene¹⁾ α -Naphtenyl-azoximäthenyl erleidet es durch concentrirte Schwefelsäure, durch kochendes Wasser und durch kochende Alkalien.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₁₃	156	68.42	68.22	—
H ₁₂	12	5.26	5.62	—
N ₂	28	12.28	—	12.52
O ₂	32	14.04	—	—
	228	100.00		

α -Naphtenylamidoximkohensäureäthyläther,

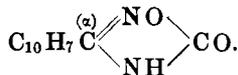


Die Verbindung wird aus der Benzollösung durch Zusatz von Ligroin in glänzenden weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 111° abgeschieden; dieselben lösen sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, sehr schwer in Ligroin. Von Säuren werden sie aufgenommen, jedoch nicht von kalten Alkalien. Durch kochende Alkalien und kochendes Wasser werden sie in das α -Naphtenylimidoximcarbonyl übergeführt.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₁₄	168	65.11	64.85	—
H ₁₄	14	5.42	5.78	—
N ₂	28	10.85	—	10.97
O ₃	48	18.62	—	—
	258	100.00		

α -Naphtenylimidoximcarbonyl,



Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, bei 189° schmelzenden Nadeln. Dieselben sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Benzol, Chloroform, unlöslich in Ligroin und leicht löslich in Alkohol. Von Säuren werden sie nicht aufgenommen. In Alkalien sind sie löslich, besonders leicht in Am-

¹⁾ loc. cit.

moniak. Aus der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes wird durch Bleiacetat ein weisses Bleisalz, durch Kupfersulfat ein grünes Kupfersalz gefällt.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₁₂	144	67.92	68.08	—
H ₈	8	3.77	4.15	—
N ₂	28	13.21	—	13.56
O ₂	32	15.10	—	—
	212	100.00		

447. P. Griess und C. Duisberg: Ueber Benzidin- und Benzidinsulfonsulfosäuren.

[Mitgetheilt von Hrn. C. Duisberg.]

(Eingegangen am 31. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die vorliegende Publikation ist der gemeinsamen Arbeit auf dem Gebiete der Benzidiazofarbstoffe entsprungen und von dem leider so früh verstorbenen Peter Griess im Jahre 1881 (diese Berichte XIV, 300) begonnen worden.

Wie Griess durch Auffindung der wissenschaftlich und technisch gleichwichtigen Diazoreaction das Fundament für das grosse Gebiet der Azofarbstoffe im Allgemeinen gelegt hat, so haben wir auch seinem Talent die Auffindung der mehr und mehr an Bedeutung gewinnenden, Baumwolle waschecht färbenden, substantiven Tetrzofarbstoffe zu verdanken. Griess war es, der zuerst die Tetrzoverbindungen des Benzidins auf Phenole, Amide und deren Sulfosäuren einwirken liess und so z. B. auch mit Naphtionsäure den von P. Böttiger im D. R.-P. No. 28753 patentirten Farbstoffe erhielt, ohne jedoch den technischen Werth desselben zu erkennen. Vielmehr glaubte er, die technisch werthvollen Farbstoffe bei den Sulfosäuren des Benzidins suchen zu müssen.

Er liess sich daher die Azofarbstoffe der Benzidindisulfosäure in England durch das englische Patent No. 1074/1884 vom 9. Januar 1884 (bekannt gemacht am 4. September 1884) patentiren und machte in demselben auf die interessante Eigenschaft dieser Farbstoffe, Baumwolle ohne Beize waschecht zu färben, aufmerksam.