

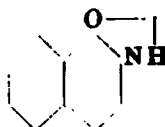
Schmp. 205°, auch das Golddoppelsalz wurde dargestellt und als hellgelbe Masse von nicht deutlichem Krystallhabitus und dem Schmp. 208° erhalten.

Schliesslich möchten wir noch anführen, dass Hr. Prof. P. Ehrlich in Berlin so liebenswürdig gewesen ist, die physiologische Untersuchung der salzsauren Salze der beiden benzoylirten Dihydroxyanhydroecgoninester zu übernehmen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle verbindlichst danken. Hr. Prof. Ehrlich theilte uns mit, dass der salzsaure Monobenzoyldihydroxyanhydroecgoninester kaum anaesthetisch wirkt und in der Leber jedoch die charakteristische Cocaïndegeneration hervorruft, dabei aber ebenso wie der salzsaure Dibenzoyl-ester ausserordentlich wenig toxisch wirkt. Letzterer zeigt noch eine deutliche, wenn auch schwache anaesthesirende Wirkung und ist ohne jeden Einfluss auf die Leber.

199. Frédéric Reverdin und Ch. de la Harpe: Zur Kenntniss der Amidonaphtolsulfosäuren.

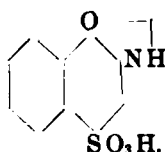
(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn).

Wir haben beobachtet, dass sich beim Erwärmen einer Lösung von Amidonaphtolsulfosäure, $C_{10}H_5 \cdot OH \cdot NH_2 \cdot HSO_3$ (1. 2. 4), in Natriumcarbonat auf dem Wasserbad in Gegenwart von Luft ein violetter Farbstoff bildet, der sich in saurem Bade auf Wolle fixirt und hierbei als tiefen Ton ein Schwarz giebt, das grosse Widerstandsfähigkeit gegen Seife und Licht zeigt, und der auch auf metallischen Beizen wie Cbrom u. s. w. anfärbt. Wir haben ausserdem einen Farbstoff mit denselben Eigenschaften erhalten durch Sulfonirung des Oxydationsproducts des Amidonaphtols, $C_{10}H_5 \cdot OH \cdot NH_2$ (1. 2), das Liebermann¹⁾ unter dem Namen Imidooxynaphtalin beschrieben hat



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 211, 55.

und nehmen daher an, dass unser Farbstoff wahrscheinlich eine Imidooxynaphtalinsulfosäure¹⁾ ist



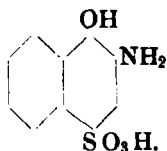
Diese Beobachtung gab uns den Anstoss, dieselbe Reaction an Amidonaphtolsulfosäuren verschiedener Constitution zu studiren mit dem Zweck, andere analoge Farbstoffe zu erhalten und zu untersuchen, welche Beziehungen zwischen der Constitution der verschiedenen Amidonaphtolsulfosäuren und der Nüance oder dem Werth der von ihnen abgeleiteten Farbstoffe bestehen.

Die kurz nach unserer Patentanmeldung von O. N. Witt und H. Kaufmann²⁾ veröffentlichten Untersuchungen über Sulfosäuren des β -Naphtochinons und über die α -Naphtol- α -sulfosäure und besonders die erst kürzlich erschienene Mittheilung von P. Seidel über eine aus 1.4-Amidonaphtol entstehende Sulfosäure und einige Derivate derselben³⁾ veranlassen uns, auch unsere Resultate bekannt zu geben.

Es würde uns freuen, wenn diese Beobachtungen zur Kenntniss der Oxydationsproducte der Amidonaphtolsulfosäuren beitragen könnten, deren Studium in theoretischer Hinsicht von den genannten Autoren fast gleichzeitig unternommen wurde.

Derivate des α -Naphtols.

1. Amidonaphtolsulfosäure 1.2.4.



Wir beschreiben an erster Stelle den Farbstoff, der sich von dieser Amidonaphtolsulfosäure ableitet, da alle in dieser Arbeit erwähnten auf dieselbe Weise erhalten wurden.

¹⁾ Vergl. franz. Pat. No. 216353 vom 25. Septbr. 1891, engl. Pat. (vorläufige Anmeldung) 16377 vom 26. Septbr. 1891 und deutsche Patentanmeldung R 6865 vom 22. Septbr. 1891, ausgelegt den 8. Februar 1892.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 3154 und 3157.

³⁾ Diese Berichte XXV, 423.

Die Amidonaphtolsulfosäure 1.2.4 selbst wurde nach den gewöhnlichen Methoden dargestellt entweder durch Reduction des Nitrosoderivats der Naphtolsulfosäure 1.4, oder durch Reduction der Azofarbstoffe, die sich von derselben Naphtolsulfosäure ableiten¹⁾. Die Nitrosonaphtolsulfosäure stellten wir entweder durch directe Nitrosirung der Naphtolsulfosäure, oder durch Nitrosirung der α -Oxy-naphtoëmonosulfosäure von König²⁾ dar, wobei sich die Carboxylgruppe ebenso abspaltet, wie dies Nietzki und Guitermann³⁾ bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf α -Oxynaphtoëssäure selbst beobachtet haben.

Die Oxydation der Amidonaphtolsulfosäure wird folgendermaassen ausgeführt: man erhitzt eine Lösung von 30 g Amidonaphtolsulfosäure in 500 ccm Wasser unter Zusatz von 23 g calcinirter Soda in einer Schale auf dem Wasserbade. In den ersten Stunden rührt man um und ersetzt das verdampfte Wasser, dann erhitzt man weiter auf dem Wasserbad, bis sich die Lösung auf 200 ccm concentrirt hat und lässt hierauf erkalten. Die Lösung, die anfangs grün war, färbt sich allmählich braun und setzt ein violettschwarzes Pulver ab, das man abfiltrirt und mit kaltem Wasser wäscht; das braun gefärbte Filtrat enthält als Nebenproduct einen Farbstoff, welcher Wolle rothbraun färbt. Dieser letztere bildet sich übrigens in vorwiegender Menge immer, wenn man in saurer Lösung oxydirt, und gehört vielleicht zu den Sulfoderivaten des Naphtochinons, von denen Witt in den oben genannten Arbeiten redet.

Der violette Farbstoff ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in warmem Wasser mit violetter Farbe, leicht löslich in Alkalien; er fällt aus seinen Lösungen bei Zusatz von Säure in rothbraunen Flocken, die nach einiger Zeit krystallinische Beschaffenheit annehmen und grünlich werden. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit graugrüner Farbe und scheidet sich aus dieser Lösung bei Zusatz von Wasser wieder vollständig ab.

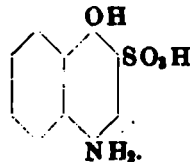
Ein Farbstoff, welcher in Hinsicht des Anfärbens auf Wolle dieselben Eigenschaften zeigt, der sich aber offenbar unvollständiger auf Baumwolle mit metallischen Beizen fixiren lässt, bildet sich, wenn man so verfährt, wie es P. Seidel (loc. cit.) für die Sulfosäure des Amidonaphtols 1.4 angiebt, d. h. wenn man eine verdünnte Lösung von Amidonaphtolsulfosäure unter Zusatz von Natriumacetat längere Zeit in der Kälte stehen lässt oder, was schneller zum Ziele führt, einen Luftstrom durch dieselbe leidet.

¹⁾ König, diese Berichte XXIII, 806 und O. N. Witt, diese Berichte XXIV, 3157.

²⁾ König, diese Berichte XXII, 787.

³⁾ Diese Berichte XX, 1274.

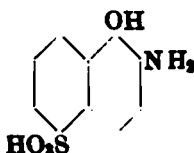
2. Amidonaphtolsulfosäure 1.4.2,



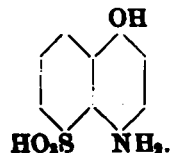
Das Diazoderivat der α -Naphtylaminsulfosäure von Landshoff und Meyer¹⁾ wurde durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die so erhaltene Naphtolsulfosäure, welche in ihren Reactionen der von P. T. Cleve²⁾ beschriebenen Säure entsprach, mit Diazobenzolchlorid combinirt und der wenig lösliche Farbstoff von lebhaft rothem Aussehen mit Zinnchlorür reducirt. Die Amidonaphtolsulfosäure scheidet sich in Form eines krystallinischen, schwach röthlich gefärbten Pulvers ab, ist wenig löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Salzsäure; man erhält sie fast farblos, wenn man sie in einer Mischung von Natriumcarbonat und Natriumsulfid auflöst und durch Salzsäure aus dieser Lösung wieder fällt. Sie färbt sich in Gegenwart von Natriumacetat rothviolett; wird ihre Lösung in Natriumcarbonat bei Gegenwart von Luft auf dem Wasserbade erhitzt, so färbt sie sich gelbbraun. Der sich hierbei bildende Farbstoff kann weder mit Kochsalz noch mit Säuren gefällt werden, er fixirt sich nur unvollständig in saurem Bade auf Wolle mit gelbrauner Farbe.

Dasselbe Resultat erhielt man, wenn man vom Reductionsproduct des Nitrosoderivats der α -Naphtolsulfosäure 1.2 ausging; dieses Nitrosoderivat kann durch Kochsalz in gelben Flocken gefällt werden.

3. und 4. Amidonaphtolsulfosäuren 1.2.5 und 1.4.5,



und wahrscheinlich

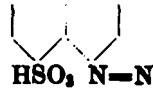


Die Naphtylaminsulfosäure 1.5 von Witt wurde diazotirt und die Diazoverbindung durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt; die hierbei resultirende Naphtolsulfosäure (sie unterscheidet sich von der Säure 1.4 dadurch, dass ihr Nitrosoderivat mit Kochsalz nicht fällt) wurde mit Diazobenzolchlorid combinirt und der Farbstoff reducirt. Die so dargestellte Amidonaphtolsulfosäure gab in den zwei ersten Oxydationsversuchen verschiedene Farbstoffe, einen violett-schwarzen und einen braunen. Das kann daher rühren, dass sich bei der Com-

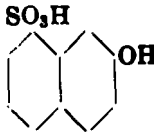
¹⁾ Diese Berichte XXIV, Ref. 682 und D. R. - P. 56563 vom 21. Januar 1890.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 3476.

bination mit Diazobenzol eine Mischung von Ortho- und Paraderivat bildet, deren Mengenverhältniss je nach der Operationsweise variirt; nach Friedländer¹⁾ bildet sich vorwiegend das Orthoderivat. Wenn man in Betracht zieht einerseits, dass man mit α -Naphthol häufig Mischungen von Ortho- und Paraderivaten bekommt (z. B. bei den Nitrosonaphtholen), andererseits, dass die Azogruppe offenbar schwieriger in die Peristellung zur Sulfogruppe,



eintritt, als in eine andere (Croceinsäure,



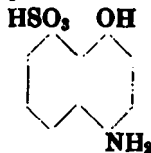
z. B., welche sich in Peristellung combinirt, ist weniger leicht in Farbstoffe überzuführen

als die Schäfer'sche Säure,



in welcher die Stellungen 1 und 8 frei sind), kann man wohl annehmen, dass sich bei der Combination mit Naphtholsulfosäure 1.5 Farbstoffe mit verschiedener Stellung der Azogruppe neben einander bilden. Wir haben daher bei einem dritten Versuch den Farbstoff bei seiner Reinigung nach Löslichkeit und verschiedener Nüance fractionirt. Der am leichtesten lösliche Theil, dessen Nüance am meisten gelb war, gab ein schwerlösliches Reductionsproduct, dessen Lösung in Natriumcarbonat sich anfangs grün färbte und sich genau so verhielt, wie die der Amidonaphtholsulfosäure 1.2.4, indem sie ebenfalls einen violettschwarzen Farbstoff lieferte. Der am wenigsten lösliche Theil von mehr rother Nuance gab ein schwerlösliches Reductionsproduct, dessen Lösung in Natriumcarbonat sich zu einem werthlosen braunen Farbstoff oxydirt. Die Analogie mit den Amidonaphtholsulfosäuren 1.2.4 und 1.4.2 lässt es daher wahrscheinlich erscheinen, dass der erste Farbstoff ein Derivat einer Amidonaphtholsulfosäure $\text{OH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HSO}_3$ 1.2.5 und der zweite ein solches einer Amidonaphtholsulfosäure 1.4.5 ist.

5. Amidonaphtholsulfosäure 1.4.8,

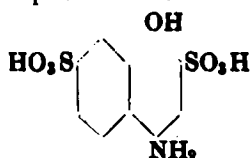


Durch Reduction des Farbstoffes, der sich bei Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Naphtholsulfosäure (peri) bildet, haben wir ein

¹⁾ Fortschritte der Theerfarbenfabrikation I, 393.

in Wasser und Salzsäure nahezu unlösliches, in Alkalien lösliches Product erhalten. Die Farbe der ammoniakalischen Lösung desselben ist anfangs gelb und wird später braun wie die der Lösung in Natriumcarbonat; die Lösung in Natriumacetat färbt sich an der Luft erst rothbraun, dann violett. Das auf die gewöhnliche Weise dargestellte Oxydationsproduct ist leicht löslich, fällt mit Kochsalz nur in sehr geringer Menge und mit Salzsäure gar nicht; es fixirt sich vollständig auf Wolle und giebt hierbei eine werthlose Braunfärbung.

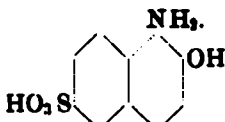
6. Amidonaphtoldisulfosäure 1.4.2.7,



Dieselbe wurde in gewöhnlicher Weise aus der α -Naphthylamin-disulfosäure von Kalle¹⁾ dargestellt. Sie scheidet sich rasch in weissen Krystallen ab, ist wenig löslich in Wasser, dagegen in der Hitze löslich in concentrirter Salzsäure, aus der sie sich beim Erkalten wieder in weissen Nadeln abscheidet. Sie ist ferner löslich in Alkalien, ihre Lösung in Natriumcarbonat nimmt an der Luft eine grüne Färbung an, die bei Zusatz von Säuren in roth übergeht, ihre Lösung in Natriumacetat färbt sich an der Oberfläche braun mit violettem Reflex. Bei Oxydation in Gegenwart von Natriumcarbonat liefert sie einen Farbstoff, der zum grössten Theil mit Kochsalz fällt. Dieser fixirt sich gut in saurem Bade auf Wolle mit ziemlich lebhafter rothvioletter Nuance; er fixirt sich ausserdem unvollständig auf Baumwolle mit Hülfe metallischer Beizen und giebt darauf graugrüne Nuancen, wie man sie bei einigen Derivaten des β -Naphthols wiederfindet. Das Filtrat enthält in geringer Quantität ein leichtlösliches Gelbbraun.

Derivate des β -Naphthols.

7. Amidonaphtolsulfosäure 2.1.6 (Eikonogen),



Diese Verbindung ist so bekannt²⁾, dass es unnöthig erscheint, sie zu beschreiben. Ihre Lösung färbt sich in Gegenwart von Na-

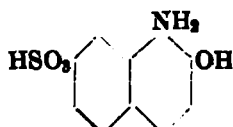
¹⁾ D. P.-A. 8883 vom 21. Juli 1891.

²⁾ Griess, diese Berichte XIV, 2042; Meldola, Journ. chem. Soc. 1881, I, 47; O. N. Witt, diese Berichte XXI, 3468.

triumacetat rothbraun. Ihre Lösung in Natriumcarbonat färbt sich an der Luft erst gelbbraun, dann olivengrün. Zusatz von Kochsalz bewirkt einen voluminösen Niederschlag, dessen grün gefärbte wässrige Lösung beim Ansäuern roth wird. Dieser Farbstoff fixirt sich mit schmutzig rothvioletter Nuance auf Wolle und auf Baumwolle in Gegenwart von metallischen Beizen mit grauen bis graugrünen Nuancen.

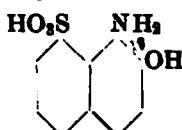
Zu bemerken ist, dass er auf chromirter Wolle mit grünlicher Nuance zieht.

8. Amidonaphtolsulfosäure 2.1.7,



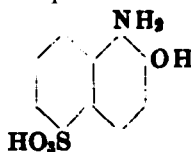
Diese schon von Witt (loc. cit.) beschriebene Verbindung leitet sich von der Casella'schen β -Naphtol- δ -sulfosäure¹⁾ ab; ihre Lösung in Natriumacetat färbt sich braun. Sie giebt durch Oxydation einen Farbstoff, der viele Aehnlichkeit mit dem vorhergehenden und folgenden zeigt; er zieht jedoch besser als der folgende auf Baumwolle mit metallischen Beizen.

9. Amidonaphtolsulfosäure 2.1.8,



Diese Amidonaphtolsulfosäure, welche durch Reduction von Croceinorange gewonnen wird (Witt loc. cit.), giebt bei der Oxydation einen Farbstoff, der auf Wolle und gebeizter Baumwolle dieselbe Nuance wie die beiden vorhergehenden giebt und dieselben Eigenschaften wie diese besitzt.

10. Amidonaphtolsulfosäure 2.1.5,

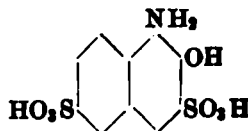


Diese Säure, zu deren Darstellung man von γ -Naphtylaminsulfosäure ausgeht (Witt loc. cit.), scheidet sich sofort während der Reduction in Form eines krystallinischen, noch schwach gefärbten Nieder-

¹⁾ D. R.-P. 45221 vom 21. Juli 1888.

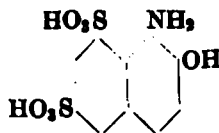
schlags ab; man bekommt das Reactionsproduct nahezu weiss durch Auflösen in einer Mischung von Natriumcarbonat und Natriumsulfit und Ausfällen mit Salzsäure. Die Lösung dieser Amidonaphtolsulfosäure in Natriumcarbonat hat eine gelbe Farbe, welche allmählich durch Einwirkung der Luft in Braun übergeht; der sich bildende Farbstoff ist leicht löslich, man kann ihn weder mit Kochsalz noch mit Säuren fällen. Er fixirt sich auf Wolle mit gelbbrauner Farbe und auf gebeizter Baumwolle gar nicht. Dieses Derivat ist demnach in seinem Verhalten total verschieden von den vorhergehenden Farbstoffen.

11. Amidonaphtoldisulfosäure 2.1.3.6,



Die Lösung dieser durch Reduction von Ponceau (2 G) erhaltenen (Witt, loc. cit.) Säure in Natriumcarbonat bräunt sich nach kurzer Zeit, ohne sich jedoch sehr dunkel zu färben, sie lässt sich weder mit Kochsalz noch mit Säuren fällen und liefert keinen Farbstoff.

12. Amidonaphtoldisulfosäure 2.1.6.8,



Dieselbe wurde durch Reduction von Orange G dargestellt (Witt loc. cit.) Erhitzt man ihre Lösung in Natriumcarbonat auf dem Wasserbad unter Luftzutritt, so färbt sie sich braun; Salzsäure fällt aus ihr röthliche Flocken, welche sich in Wasser mit rother, in Alkalien mit grüner Farbe lösen. Der Farbstoff, der sich übrigens nur in geringer Menge bildet und der vielleicht von einer Verunreinigung (z. B. Monosulfosäure) herrühren könnte, besitzt dieselben Eigenschaften wie derjenige, welcher sich von der Amidonaphtolsulfosäure 2.1.8 ableitet. Das Filtrat ist gelbbraun gefärbt.

Fassen wir die Resultate unserer Beobachtungen zusammen, so ergibt sich, dass von den Derivaten des α -Naphthols, welche uns zu Gebote standen, nur diejenigen, welche die Amidogruppe in der Orthostellung zur Hydroxylgruppe enthalten, fähig sind, violetschwarze Farbstoffe zu geben ähnlich dem, um welchen es sich in unserer Patentanmeldung handelt. — Die Amido- α -naphtholsulfosäuren, welche die Amidogruppe in Parastellung zur Hydroxylgruppe ent-

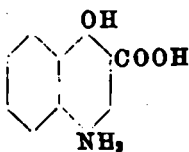
halten, liefern im Allgemeinen in grösserer oder geringerer Menge braune Farbstoffe, die meistens auf Wolle schlecht ziehen¹⁾.

Was die Derivate des β -Naphthols betrifft, so haben die von uns untersuchten, welche sämmtlich die Hydroxylgruppe in Orthostellung zur Amidogruppe enthalten, alle richtige Farbstoffe gegeben, die auf Wolle in saurem Bade mit rothbrauner Nuance und auf Baumwolle unter Anwendung von metallischen Beizen mit grauer bis graugrüner Nuance gut ziehen. Die Amidonaphtholsulfosäure $2.1.5.OH.NH_2.HSO_3$, deren Oxydationsproduct eine gelbbraune Nuance giebt und sich auf metallischen Beizen nicht fixirt, sowie die den Säuren R. und G. entsprechenden Disulfoderivate bilden Ausnahmen dieser Regel.

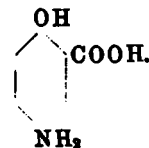
Es wäre interessant, die Farbstoffe des β -Naphthols in Hinsicht ihrer Constitution ebenso zu untersuchen wie die, welche sich von den Amidonaphtholsulfosäuren 1.2.4 und 1.2.5 ableiten. Da wir aber nicht die Absicht haben, uns mit diesem Theil der Frage zu beschäftigen, hoffen wir, dass diese Zeilen einen oder den anderen unserer Collegen veranlassen, sich damit zu befassen.

Wir möchten diese Mittheilung nicht abschliessen, ohne den Fabriken unsern Dank auszusprechen, welche mit ihrer bekannten Freigebigkeit uns die nöthigen authentischen Ausgangsmaterialien zur

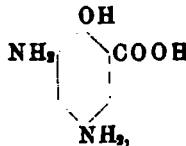
¹⁾ Wir haben diese Tendenz der Paraderivate, braune Farbstoffe zu geben, auch bei einigen anderen Verbindungen gefunden, wie bei der Amidooxynaphtoësäure,



und Monoamidosalicylsäure



Die Diamidosalicylsäure,



welche eine Amidogruppe in Orthostellung und die andere in Parastellung bezüglich der Hydroxylgruppe enthält, liefert bei der Oxydation ein Braunviolet. Die P. Seidel'sche Amido- α -naphtholsulfosäure (P. Seidel, diese Berichte XXV, 423), welche wahrscheinlich die Constitution $OH.NH_2.HSO_3$ 1.4.2 oder 3 besitzt, liefert auch bei der Oxydation in Gegenwart von Soda werthlose braungelbe Farbstoffe.

Verfügung gestellt haben: der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, L. Casella & Co., Kalle & Co., Kern & Sandoz, Landshoff & Meyer, Meister, Lucius & Brüning und Tillmanns, E. ter Meer & Co.

Genf, 7. April 1892.

200. E. Ludwig: Einwirkung von Schwefelsäure auf Methyläthylacrolein.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Gymnasiums Pitești.]

(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Im Anschlusse an meine Untersuchung »Einwirkung von schwefeliger Säure auf Methyläthylacrolein«¹⁾ habe ich nun die Einwirkung der Schwefelsäure zum Gegenstande meiner Versuche gemacht.

Wie vorauszusehen war, ist die Einwirkung der Schwefelsäure wegen der symmetrischen Constitution ganz verschieden von der oben erwähnten.

Methyläthylacrolein in Wasser suspendirt und mit concentrirter Schwefelsäure versetzt wird vollständig verharzt, ohne wasserlösliche Producte zu geben.

Wird dagegen unter Eiskühlung Methyläthylacrolein bei Gegenwart von Alkohol und Schwefelsäure zusammengebracht, so erhält man nebst etwas harzigen Producten auch erhebliche Mengen einer Hexenylschwefelsäure.

Ich glaube berechtigt zu sein, anzunehmen, dass der Hexenylschwefelsäure die Bildung eines Acetals vorausgeht, weil die Reaction nur bei Gegenwart von Alkohol zu Stande kommt.

Nach verschiedenen Versuchen wurde folgendes Verfahren am vortheilhaftesten befunden:

Einem Gemenge von 20 g Alkohol und 30 g Schwefelsäure wurden unter Eiskühlung 5 g Methyläthylacrolein tropfenweise zugefügt. Die Flüssigkeit färbte sich dunkel und schied auf Wasserzusatz eine erhebliche Menge eines röthlichbraunen Harzes aus. Die vom Harze befreite Lösung, mit Calciumcarbonat versetzt, vom gebildeten schwefelsauren und vom überschüssigen kohlensauren Kalk abfiltrirt, am Wasserbade eingedampft, schied 16 g eines sehr leicht löslichen Kalksalzes aus, welches über Schwefelsäure im Vacuum gut krystallisirte.

¹⁾ Monatsh. für Chemie IX. 658.