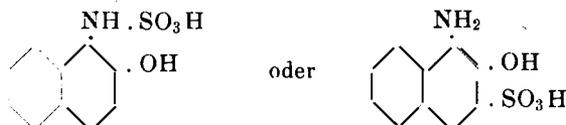


4. M. Böniger: Ueber 1.2-Amidonaphtol-4-monosulfosäure und Derivate derselben.

(Eingegangen am 4. December; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn W. Will.)

In seinen Untersuchungen »über die Einwirkung schwefliger Säure auf Isonitrosoverbindungen« hat M. Schmidt¹⁾ durch Einleiten von schwefliger Säure in eine alkoholische Lösung von 1.2-Nitrosonaphtol oder durch Ansäuern einer Lösung desselben in kochendem Natriumbisulfit eine Amidonaphtolsulfosäure erhalten, von welcher er unentschieden lässt, ob sie der Constitution



entspricht.

Vom technischen Gesichtspunkte aus mit der nämlichen Frage beschäftigt, bin ich unabhängig von Schmidt zu Resultaten gelangt, nach welchen verschiedene Angaben der Berichtigung bedürfen und durch welche nunmehr die Constitution der in Frage stehenden Amidonaphtolsulfosäure endgültig aufgeklärt wird.

In glatter Weise und unter Ausschluss der bei dem Verfahren von Schmidt unvermeidlichen sowohl die Ausbeute als die Reinheit des Productes beeinträchtigenden Nebenreactionen verläuft.

Die Darstellung der 1.2-Amidonaphtolmonosulfosäure aus 1.2-Nitrosonaphtol,

wenn man dieses letztere, am Besten in Form einer durch Nitrosirung von β -Naphtol in wässriger Lösung erhältlichen, 6—7 procentigen, fein schlammigen Paste durch Einrühren in die 3—4fache Menge (auf trockenes Nitrosonaphtol bezogen) kalter Natriumbisulfitlösung von 40° Bé in die leicht lösliche Bisulfitverbindung überführt, die man von geringen Verunreinigungen abfiltrirt. Aus dieser schwach gelblich gefärbten Lösung kann das Nitrosonaphtol durch Zusatz überschüssiger Natronlauge jederzeit schon in der Kälte in Form seines bekannten grünen Natronsalzes ausgefällt werden. Beim Ansäuern mit der 3—4fachen Menge Salzsäure von 21 Bé bewirkt nun die freiwerdende schweflige Säure gleichzeitige Sulfurirung und Reduction. Man hält die Temperatur am Besten zwischen 30 und 40°; bei höherer Temperatur entstehen unter Braunfärbung immer auch Disulfosäuren. Bei niedriger Temperatur dagegen erfüllt sich die Flüssigkeit bald mit feinen weissen Nadelchen und gesteht dadurch

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (II) 44, 513.

im Laufe einiger Stunden zu einem steifen Brei. Die ausgeschiedene Amidonaphtolsulfosäure bildet, abfiltrirt und neutral gewaschen, ein schwach röthlichweiss gefärbtes krystallinisches Pulver, das sich als vollkommen rein und einheitlicher Natur erweist.

Durch Umkrystallisiren aus kochender Bisulfittlösung erhält man nicht, wie Schmidt angiebt, die unveränderte Amidonaphtolsulfosäure, sondern wie bei der isomeren, unter dem Namen »Eikonogen« bekannten 1.2-Amidonaphtol-6-monosulfosäure

das saure Natronsalz, $C_{10}H_5(OH)(NH_2)SO_2Na$,

in schwach gelblichweissen, bis zu 2 cm langen Krystallnadeln, die sich am Licht bald röthlich färben. Während die freie Säure in kochendem Wasser unlöslich ist, löst sich das saure Natronsalz darin, wenn auch schwer, doch in erheblichen Mengen und ertheilt demselben die von Schmidt bereits an der Bisulfittlösung beobachtete blaue Fluorescenz. Die wässrigen Lösungen zersetzen sich bei anhaltendem Kochen; ebenso verändert sich die Lösung in Acetaten schon in der Kälte unter Braunfärbung.

Die in üblicher Weise mit neutralem Kaliumsulfit und Potasche aus unserm sauren amidonaphtolsulfosauren Natron dargestellte Entwicklerlösung, welche bei eingehenden photographischen Versuchen vielversprechende, dem Eikonogen sehr nahe kommende Resultate gab, zeigte bei längerem Stehen den gleichen Uebelstand: die Lösungen zersetzten sich unter Abscheidung eines braunvioletten voluminösen Niederschlages, wodurch ihre Verwendung in der Photographie ausgeschlossen wird.

1.2-Naphtochinon-4-monosulfosäure.¹⁾

Bei der Einwirkung von Salpetersäure oder gasförmiger salpetriger Säure auf diese 1.2-Amidonaphtolmonosulfosäure hat Schmidt kein einheitliches Product isoliren können, während er durch Einwirkung von Natriumnitritlösung und Zersetzen der entstandenen gelben Lösung mit verdünnter Schwefelsäure eine Nitro- α -amido- β -naphtolsulfosäure erhalten haben will.

Nach meinen Beobachtungen verläuft die Einwirkung von Salpetersäure ebenso wie diejenige von salpetriger Säure in vollkommen normaler Weise; es entsteht hierbei, wie dies von Witt schon für eine Reihe von Orthoamidonaphtolsulfosäuren nachgewiesen worden ist, die entsprechende β -Naphtochinonsulfosäure. Salpetersäure wie auch salpetrige Säure wirken als einfache Oxydationsmittel und können ohne Aenderung des Reactionsproductes ersetzt werden durch Chlor und Brom oder auch in saurer Lösung durch Mangan-

¹⁾ Das Verfahren zur Darstellung derselben aus 1.2-Nitrosonaphtol ist Gegenstand einer deutschen Patentanmeldung S. 7608 der Firma Sandoz & Cie.

oder Bleisuperoxyd; doch führt gerade Salpetersäure am bequemsten und in vollständig quantitativer Weise zum Ziel.

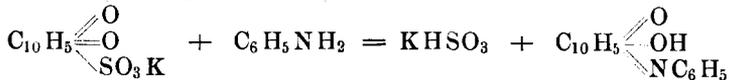
Rührt man die Amidonaphtolsulfosäure allmählich in das $1\frac{1}{2}$ fache Gewicht Salpetersäure von 20 pCt. ein, so entsteht unter Entwicklung von Stickoxydgasen ein dicker gelber Brei von β -naphtochinonsulfosaurem Ammonium. Derselbe wird in Wasser gelöst und durch Zusatz einer concentrirten Chlorkaliumlösung das Reactionsproduct als 1.2-naphtochinonsulfosaures Kalium in Form goldgelber Nadelchen ausgefällt. Dasselbe ist bedeutend schwerer löslich als das Natrium- oder Ammoniumsalz. Das trockene Kalisalz verpufft zwischen 170° bis 175° .

Die so erhaltene 1.2-Naphtochinonsulfosäure ist eine sehr reactionsfähige Verbindung und zwar nicht bloss wegen ihres Chinoncharakters sondern besonders zufolge der speciellen Stellung der Sulfogruppe zum Chinonrest.

Giebt man zu einer wässrigen Lösung von einem Theil 1.2-naphtochinonsulfosaurem Kali unter gutem Umschütteln einen Theil Anilin, so entsteht sofort schon in der Kälte ein feurig zinnberrother Niederschlag. Die Fällung wird durch Aufkochen, wobei bereits Schwefligsäuregeruch auftritt, nur unbedeutend verstärkt. Das Reactionsproduct ist unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkalien mit gelber Farbe. Beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, in dem es schwer löslich ist, erhält man goldglänzende Nadeln, die über 240° unter Zersetzung schmelzen. Mit Alkohol unter Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure eine Stunde im Rückflusskühler gekocht, wird der Körper unter Anilinabspaltung übergeführt in β -Oxy- α -naphtochinon vom Schmp. 190° . Zuzufolge dieser Eigenschaften liegt also

Anilidonaphtochinon, $C_{10}H_5 \begin{matrix} \diagup O (1) \\ \diagdown OH (2) \\ \diagdown N : C_6H_5 (4) \end{matrix}$, vor, dessen Bildung

nach der Gleichung



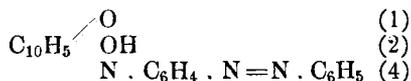
verläuft. Durch diese Umsetzung ist die 1.2-Naphtochinonsulfosäure als 1.2.4-Naphtalinsubstitutionsproduct charakterisirt und sie ist demzufolge identisch mit derjenigen, welche Witt und Kaufmann¹⁾ durch Oxydation der 2.1-Amidonaphtol-4-monosulfosäure dargestellt haben. Rückschliessend ist durch diese glatte Ueberführung aber auch die Constitution der aus 1.2-Nitrosonaphtol und schwefliger Säure sich bildenden Amidonaphtolsulfosäure klargestellt; dieselbe ist

das bis dahin noch unbekannte 1.2.4-Derivat, $C_{10}H_5 \begin{matrix} \diagup NH_2 (1) \\ \diagdown OH (2) \\ \diagdown SO_3H (4) \end{matrix}$

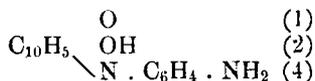
¹⁾ Diese Berichte 24, 3157.

Die nahezu-quantitative Umsetzung der 1.2-Naphtochinon-4-sulfosäure mit Anilin, welche mit Leichtigkeit 90 pCt. der berechneten theoretischen Ausbeute giebt, liefert einen bemerkenswerthen Maassstab für die Leichtigkeit, mit welcher die Abspaltung der Sulfogruppe und die Umlagerung vom β -Naphtochinon- in den α -Naphtochinontypus im Moleküle der 1.2-Naphtochinon-4-monosulfosäure vor sich geht. Zufolge ihrer allgemeinen Anwendungsfähigkeit dürfte diese Reaction zugleich als der bequemste Weg zur Darstellung von β -Oxy- α -naphtochinonderivaten zu empfehlen sein. Wie Anilin reagiren nämlich nicht bloss auch die homologen primären Amine, wie *o*- und *p*-Toluidin, die Xylidine und Naphtylamine, sondern auch Amidoazokörper z. B. Amidoazobenzol, Benzolazo- α -naphtylamin, ferner aromatische Diamine, unsymmetrisch substituirte Dialkylphenylendiamine sowie Sulfo- und Carbonsäuren dieser sämmtlichen Verbindungen. Die Reaction verläuft am besten in neutraler oder essigsaurer Lösung. Alle die so erhältlichen β -Oxy- α -naphtochinonderivate zeigen die gemeinschaftliche Eigenschaft, dass sie beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in β -Oxy- α -naphtochinon und das zu ihrer Bildung angewandte Amin gespalten werden.

Neben den bereits bekannten Toluido- und Naphtalido- α -naphtochinonen wurden neu dargestellt folgende Körper:



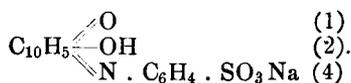
aus Amidoazobenzol und 1.2-naphtochinonsulfosauerm Kali, braunrothe Fällung, unlöslich in Wasser, unverändert löslich mit rothgelber Farbe in verdünnten Alkalien, unlöslich in verdünnten Säuren; schwer löslich in Alkohol, daraus in feinen rothen Nadelchen auskrystallisirend, die unter Zersetzung gegen 250° schmelzen.



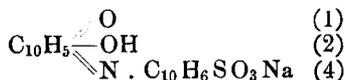
aus *p*-Phenylendiamin und 1.2-naphtochinon-4-monosulfosauerm Kali. Gleichviel ob *p*-Phenylendiamin in Form von Base, salzsaurem Salz oder in essigsaurer Lösung angewendet wurde, es fiel das Reactionproduct stets als blaurother Niederschlag aus, also sicher verschieden von dem durch Reduction von Nitrosonaphtochinonanilid erhältlichen blauen Amidonaphtochinonanilid von Zincke¹⁾. Der Körper ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, etwas besser in Eisessig; er ist dagegen leicht löslich mit schmutziggblaurother Farbe in verdünnten Alkalien, mit Essigsäure wieder fällbar; er löst sich in verdünnten Mineralsäuren in der Kälte schwer,

¹⁾ Diese Berichte 15. 285.

doch unverändert mit gelber Farbe und zersetzt sich oberhalb 280°, ohne zu schmelzen; schnell erhitzt, verkohlt er unter Ausstossen eines violetten Rauches.

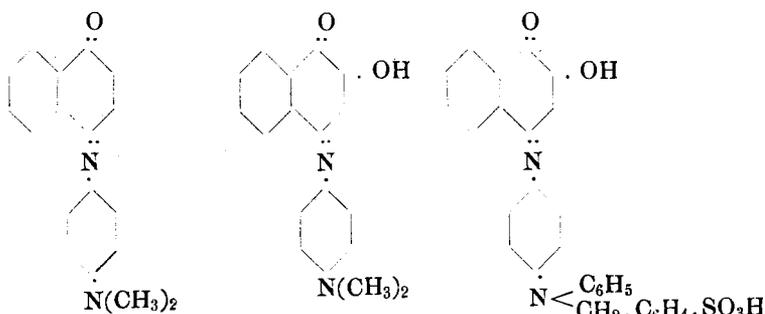


Bei Zugabe einer Lösung von sulfanilsaurem Natron zu einer ebenfalls kalten Lösung der äquivalenten Menge 1.2-naphtochinon-4-sulfosauren Kalis entsteht sofort eine tiefe Orangefärbung. Nach ca. 1 stündigem Stehen wird langsam zum Kochen erwärmt und alsdann das Reactionsproduct mit Kochsalz in Form glänzender gelbrother Blättchen ausgesalzen. Das so erhaltene Natronsalz ist wie die freie Säure in Wasser sehr leicht mit gelbrother Farbe löslich, ebenso in concentrirter Schwefelsäure. In analoger Weise verläuft die Reaction mit andern Sulfosäuren oder auch Carbonsäuren. Beispielsweise erhält man



unter Anwendung von Naphtionat als mit Kochsalz ausscheidbaren braunrothen, in der Hitze zur Verharzung neigenden Niederschlag, der in Wasser auch sehr leicht, mit mehr braunrother Farbe löslich ist.

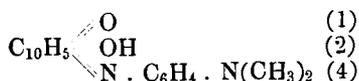
Von höherem Interesse sind die Verbindungen, welche man aus 1.2-naphtochinon-4-sulfosaurem Kali und *p*-Amidodialkylanilinen bezw. Sulfosäuren derselben erhält. Dieselben sind als β -Oxyindophenole anzusprechen:



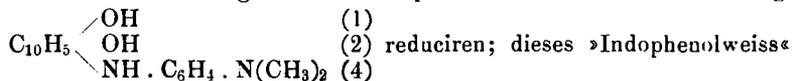
Indophenol aus α -Naph-
tol u. *p*-Amidodimethyl-
anilin

1.2-naphtochinon-
sulfosaures Kali u.
p-Amidodimethyl-
anilin

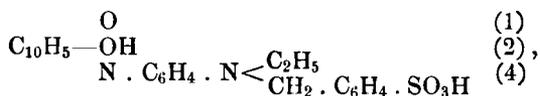
1.2-naphtochinon-4-sulfosaures
Kali und *p*-Amidoäthylbenzyl-
anilinsulfosäure.



fällt bei Zusatz der Lösung des naphthochinonsulfosauren Kalis zur essigsäuren Lösung des *p*-Amidodimethylanilins sofort als fein pulveriger, schwerer blauschwarzer Niederschlag aus, unlöslich in Wasser, leicht löslich mit schmutzig-blaurother Farbe in verdünnter Natronlauge; leicht und unverändert löslich in kalten verdünnten Mineral-säuren; aus diesen gelbrothen Lösungen mit Natriumacetat wieder unverändert fällbar; löst sich in Alkohol schwer mit violetter Farbe, schmilzt unter starkem Aufschäumen bei 232°. Mit Zinnacetat lässt sich der Farbstoff ganz wie Indophenol zu der Leukoverbindung,



ist in Essigsäure leicht löslich und kann sehr gut durch Drucken, Dämpfen und nachfolgende Bichromatpassage als violetschwarzer Farbstoff auf der Baumwoll- oder Wollfaser fixirt werden. Diese Farben sind jedoch nicht alkalifest.



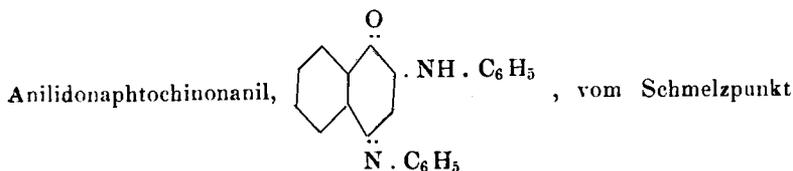
mittels *p*-Amidoäthylbenzylanilinsulfosäure erhalten, fällt aus schwach essigsaurer Lösung ebenfalls als schwarzblauer Niederschlag, in kochendem Wasser schwer löslich mit violetter Farbe, leicht löslich in Alkalien; schon kohlen-säuren; kann aus diesen Lösungen mit Kochsalz als feines blaues Pulver ausgesalzen werden. Das Natronsalz ist sehr leicht mit schwarzblauer Farbe löslich in Wasser; verdünnte Lösungen erscheinen violett. Es färbt aus essigsäurem Bade Wolle violett bis dunkelschwarz mit violetter Uebersicht, ist jedoch kein sehr starker Farbstoff. Mit Bisulfit und Essigsäure wird es schon zur Leukoverbindung reducirt; Zinnacetat liefert das unlösliche Zinnsalz derselben.

Druckversuche mit den Leukoverbindungen unter Zugabe von Chromacetat, welche von der Ueberlegung ausgingen, es könnten beim

Dämpfen die zwei benachbarten Hydroxyle, $\text{C}_{10}\text{H}_5 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_3)_2 \end{cases}$

als Chromlack fixirt werden, wobei bei der nachfolgenden Oxydation mit Bichromat sich ein Indamin bilden müsste, ergaben ein negatives Resultat, es war auch hier das ursprüngliche Oxyindophenol gebildet worden.

Nach den vorausgegangenen Mittheilungen wird es kaum überraschen, wenn ich noch erwähne, dass 1.2-naphthochinonsulfosaures Kali in Eisessig mit Anilin oder mit Anilin allein unter Zusatz von salzsaurem Anilin auf circa 120° erhitzt in glatter Umsetzung das



180° liefert, und dass es ferner zufolge dieser Umsetzungen leicht in Rosinduline übergeführt werden kann. Speciell möchte ich von letztern noch die leicht löslichen Induline anführen, die aus 1.2-naphtochinon-sulfosaurem Kali bezw. seinem Umsetzungsproduct mit *p*-Phenylendiamin und Dimethyl-*p*-phenylendiamin beim Verschmelzen mit *p*-Phenylendiamin unter Zusatz von Benzoësäure entstehen. Dieselben unterscheiden sich kaum von den aus Amidoazobenzol und *p*-Phenylendiamin erhältlichen unter den Bezeichnungen Paraphenylviolet und Paraphenylblau von Dahl & Cie. in den Handel gebrachten patentirten Producten und färben wie diese auf gebeizte Baumwolle violette bis graublauere Nuancen.

1.2-Naphtohydrochinon-4-sulfosäure.

Beim Eintragen in wässrige schweflige Säure wird das naphtochinonsulfosaure Kali unter Lösung und rascher Entfärbung reducirt zum zugehörigen naphtohydrochinonsulfosauren Kali, das aus der eingeeengten Lösung in farblosen Nadelchen auskrystallisirt, eventuell durch Zusatz von Chlorkalium ausgesalzen werden kann. Dieses Kalisalz ist in Wasser sehr leicht löslich und kann sehr leicht z. B. mit 20procentiger Salpetersäure wieder in das Cbinonderivat zurückoxydirt werden. Lässt man eine Lösung des naphtohydrochinonsulfosauren Kalis in 2 Theilen Wasser und 2 Theilen 40procentiger Natronlauge an der Luft stehen, so färbt sie sich rasch dunkel und bald scheiden sich reichlich rothe Krystalle des Natronsalzes des bei 190° schmelzenden β -Oxy- α -naphtochinons aus, ein neuer Beweis für die 4-Stellung der Sulfogruppe.

Die 1.2-Naphtohydrochinon-4-monosulfosäure wird nach D. R. P. 70867 der Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Cie. in Elberfeld auch erhalten aus β -Naphtochinon und Bisulfit: es tritt also beim 1.2-Nitrosonaphtol wie beim 1.2-Naphtochinon unter gleichzeitiger Reduction die Sulfogruppe in die 4-Stelle, was ich als bemerkenswerthe Analogie zwischen Chinonoxim und Chinon hervorheben möchte.

Dass auch im Molekül der 1.2-Naphtohydrochinon-4-sulfosäure die Sulfogruppe leicht abgespalten wird, geht aus der glatten Bildung von Tetraoxydinaphtylmethan mittels Formaldehyd in saurer Lösung bei Wasserbadtemperatur hervor.

Die Amidonaphtolsulfosäure aus 2.1-Nitrosonaphtol und Bisulfit, deren Constitution von Schmidt auch nicht bestimmt

worden ist, erweist sich durch ihre Ueberföhrbarkeit in die 1. 2-Naphtochinon-4-monosulfosäure als 2. 1. 4-Derivat, $C_{10}H_5$ $\begin{matrix} \text{OH (1)} \\ \text{NH}_2 \text{ (2)} \\ \text{SO}_3\text{H (4)} \end{matrix}$, ist also identisch mit der von Witt und Kaufmann¹⁾ aus dem Nitroso-bezw. den Azoderivaten der Neville-Winther'schen 1. 4-Naphtol-sulfosäure erhältlichen Amidonaphtolmonosulfosäure.

Damit ist bewiesen, dass bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf die beiden Örthonitrosonaphtole die Sulfogruppe in die unbesetzte 4-Stelle eintritt. Dass 1. 4-Nitrosonaphtol auf dem gleichen Wege keine Sulfosäure bildet, ist hiernach wohl logischer durch das Besetzsein dieser Parastelle zu erklären, als damit, dass, wie Schmidt meint, die Sulfosäurebildung an das Besetzsein der β -Stelle durch irgend ein Radical gebunden sei.

Basel. Chemische Fabrik von Sandoz & Cie. 1. Decemb. 1893.

5. Spencer Umfreville Pickering: Die Knicke der Hydrattheorie.

(Eingegangen am 30. November.)

In einer Mittheilung unter obigem Titel weist Hr. Meyerhoffer²⁾ darauf hin, dass die Gefrierpunktscurven identisch sind mit den Löslichkeitscurven, und schliesst daraus, dass dieselben nur da Knicke aufweisen können, »wo der feste Bodenkörper (in unserem Falle also das Eis) irgend eine Veränderung erleidet«.

Ich bin immer der Meinung gewesen, dass die Identität von Gefrierpunkts- und Löslichkeitscurven zu sehr in die Augen springend sei, als dass man sie besonders erwähnen müsse, ich muss jedoch den Schlussfolgerungen, welche Hr. Meyerhoffer aus dieser Thatsache zieht, vollkommen widersprechen.

Er scheint mir zu vergessen, dass, wenn ein fester Körper aus einer Flüssigkeit auskrystallisirt, zwei Theile an der Reaction theilnehmen — der feste Körper und die Flüssigkeit — und dass jede Veränderung, welche mit einem dieser Theile vor sich geht, die Erscheinung modificiren wird. Der wesentliche Punkt der gegenwärtigen Hydrattheorie ist der, dass die Flüssigkeit, d. h. die Lösung, bei verschiedenen Concentrationen eine verschiedene Constitution besitzt, dass sie zwischen zwei Concentrationen a und b hauptsächlich, wenn auch nicht nothwendigerweise vollständig, aus den Hydraten A und B besteht, während sie zwischen den Concentrationen b und c hauptsächlich

¹⁾ Diese Berichte 24, 3157.

²⁾ Diese Berichte 26, 2475.