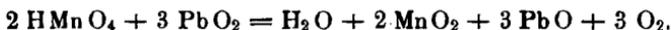


studirt worden ist. Es wurde damals festgestellt, dass die Reaction bei Gegenwart von Salpetersäure gemäss der folgenden Gleichung verläuft:



Die Resultate wurden, ausser in Form einer Doctordissertation, nicht veröffentlicht, weil wir hofften, die Arbeit später wieder aufnehmen zu können, um aufzuklären, in wieweit die Entwicklung von Sauerstoff von einer Reaction zwischen dem Mangansuperoxyd und der Uebermangansäure herrührt. Der Fall ist offenbar viel complicirter, als der durch die folgende Gleichung wiedergegebene Vorgang:



Wir hielten es daher für das Beste, die letztere Reaction zu untersuchen, ehe wir uns weiter mit der ersteren beschäftigten. Immerhin kann man behaupten, dass die Reaction zwischen Bleisuperoxyd und Uebermangansäure bei Gegenwart von Salpetersäure eine Methode zur Sauerstoffdarstellung bietet, welche anderen Methoden gegenüber den Vorzug hat, dass sich der Gasstrom durch Controllirung der Temperatur, auf welche man die Mischung erwärmt, oder durch eine geeignete Regulirung des Stromes, in welchem man das Permanganat in die Mischung von Bleisuperoxyd und Salpetersäure einführt, recht gut reguliren lässt.

7. L. Gattermann und H. Schulze: Zur Kenntniss der von den Sulfosäuren des α -Naphtols bezw. α -Naphtylamins sich ableitenden Azofarbstoffe.

(Eingegangen am 29. December).

Bezüglich der Bildung von Azofarbstoffen aus den Sulfosäuren des α -Naphtols bezw. α -Naphtylamins sind in der wissenschaftlichen Literatur die folgenden zwei Gesetze aufgestellt:

1. Ist die Parastellung zur Hydroxyl- bezw. Amido-Gruppe frei, so wird diese durch den Diazoest ersetzt.
2. Ist die Parastellung durch eine Sulfogruppe besetzt, jedoch die Orthostellung frei, so tritt der Diazoest an letztere.

Betrachtet man nun die Constitutionsformeln, welche in neuerer Zeit in der Patentliteratur von technischer Seite für Azofarbstoffe der α -Reihe aufgestellt sind (vergl. G. Schultz und Julius, Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe, dritte Auflage), so findet man, dass bei freier Parastellung sich häufig Farbstoffe der Orthoreihe bilden sollen. Man erkennt leicht, dass dies in allen den Fällen angenommen wird, wo zu der freien Parastellung entweder in dem gleichen Benzolring in Orthostellung, oder in dem zweiten Benzolring in Peristellung eine Sulfogruppe sich befindet.

Da dieses den technischen Chemikern schon lange bekannte Gesetz von wissenschaftlicher Seite bislang noch nicht geprüft worden ist, so haben wir uns dieser Aufgabe unterzogen und wollen in Nachfolgendem die Gültigkeit für die einfachsten Fälle erweisen.

1. 1-Oxynaphalin-5-Monosulfosäure und Diazobenzol.

5 g naphtholsulfosaures Natron werden in einer Lösung von 4 g Natron in 100 ccm Wasser gelöst und unter guter Kühlung mit der äquivalenten Menge von Diazobenzolchlorid versetzt. Letzteres wurde erhalten, indem 1.5 g Anilin in einer Mischung von 5 g concentrirter Salzsäure und 50 ccm Wasser gelöst und in bekannter Weise mit einer Lösung von 1.15 g Natriumnitrit in 20 Theilen Wasser diazotirt wurde. Es bildete sich bei der Combination eine intensiv scharlachrothe Lösung (der Farbstoff kommt unter dem Namen Cochenillescharlach G in den Handel), welche mit verdünnter Salzsäure versetzt wurde. Das hierdurch abgeschiedene saure Natriumsalz krystallisirt aus Wasser in Form rother Blättchen. Eine Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5(OH)(N_2C_6H_5)(SO_3Na)$.

Procente: N 8.00, S 9.14.

Gef. » » 8.39, » 9.66.

Um die Constitution des Körpers aufzuklären wurde derselbe einer Reduction durch Zinnchlorür unterworfen. Zu diesem Zwecke wurden 1.5 g der Farbsäure solange mit einer Lösung von 4 g Zinnchlorür in 10 g concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis vollständige Entfärbung eingetreten war. Verdünnt man nun mit Wasser, so scheidet sich die in kaltem Wasser fast unlösliche Amidonaphtholsulfosäure ab. Zur Reinigung wurde dieselbe in neutralem schwefligsaurem Natron gelöst und die so erhaltene Lösung des Natriumsalzes siedend heiss mit Salzsäure versetzt. Hat man zur Lösung genügend Wasser verwendet, so findet in der Wärme keine Ausscheidung der Säure statt, dieselbe krystallisirt vielmehr erst beim Erkalten in grossen, farblosen Blättchen oder langen Nadeln aus.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5(OH)(NH_2)(SO_3H)$.

Procente: N 5.85. S 13.38.

Gef. » » 5.69, « 13.48.

Zur weiteren Ermittelung der Constitution wurde nach den Angaben Friedländer's (diese Berichte 26, 3028) durch Behandlung mit Natriumamalgam die Sulfogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Zweckmässig verfahren wir hierbei etwas anders, als von Friedländer angegeben und zwar in der folgenden Weise: Die Säure wurde in neutralem schwefligsaurem Natron gelöst und dann unter fortdauerndem Durchleiten von schwefliger Säure allmählich mit überschüssigem vierprocentigem Natriumamalgam versetzt. Nach beendigter Reduction konnte ein Theil des entstandenen Amidonaphthols direct durch Abfiltriren, eine weitere Menge durch mehrfaches Ausäthern des Filtrates

gewonnen werden. Daseelbe ist in kaltem Wasser schwer, leichter in kochendem Wasser löslich und wurde aus diesem unter Zusatz von etwas schwefliger Säure umkrystallisirt. Wir erhielten so farblose Nadeln, deren Analyse ergab:

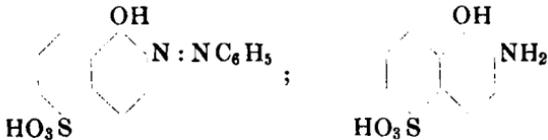
Ber. für $C_{10}H_8(OH)(NH_2)$.

Procente: N 8.80, C 75.47, H 5.66.

Gef. » » 8.34, » 75.23, » 5.90.

Eine nähere Untersuchung ergab, dass in dem Körper 1.2-Amidonaphtol und nicht etwa, wie nach den alten Gesetzmässigkeiten zu erwarten war, 1.4-Amidonaphtol vorlag. Derselbe gab nämlich beim Erhitzen mit Eisenchlorid kein α -Naphtochinon, wohl aber schied er in ammoniakalischer Lösung mit Luft geschüttelt nach vorübergehender Grünfärbung violette Häute ab, welche sich in Alkohol und Aether mit schön blaurother Farbe lösten; eine Reaction, welche von Liebermann und Jacobson als für das 1.2-Amidonaphtol charakteristisch angegeben wird (vergl. Ann. d. Chem. 211, 55).

Aus diesem Befunde folgt für den Farbstoff bezw. die Amidonaphtolsulfosäure die folgende Constitution:



Dass aus der 1.5-Naphtolsulfosäure sich vorwiegend Azofarbstoffe der Orthoreihe bilden, ist bereits von Friedländer (Fortschritte der Theerfarbenfabrikation 1, 393) angegeben worden; allein ein scharfer wissenschaftlicher Beweis ist unseres Wissens für diese Behauptung nicht erbracht.

2. 1-Naphtylamin-5-sulfosäure (Laurent'sche Säure) und Diazobenzol.

Die Combination wurde in diesem Falle bei Gegenwart von Natriumacetat ausgeführt. 2.5 g α -Naphtylaminsulfosäure wurden mit einer gesättigten wässrigen Lösung von 20 g Natriumacetat zum Sieden erhitzt und darauf schnell abgekühlt. Hierzu wurde dann unter Umrühren die Diazolösung fliessen gelassen, welche in folgender Weise hergestellt war: 0.9 g Anilin wurden in einer Mischung von 2.5 g concentrirter Salzsäure und 50 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0.65 g Natriumnitrit in 15 g Wasser diazotirt. Zu der so erhaltenen Diazolösung wurde dann so lange eine concentrirte wässrige Lösung von Natriumacetat gesetzt, bis die Diazolösung Congopapier nicht mehr bläute. Beim Zusammenbringen der Diazolösung mit der Laurent'schen Säure schied sich der Farbstoff als Natriumsalz in Form eines rothen Niederschlages ab, welcher aus Wasser in schönen, rothen Blättern krystallisirte.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5(NH_2)(N_2C_6H_5)(SO_3Na)$.

Procente: N 12.03, S 9.17.

Gef. » » 12.12, » 9.50.

Die freie Farbsäure ist in Wasser unlöslich. Als gelegentlich eines Spaltungsversuches der Farbstoff mit Salzsäure im Bombenrohr erhitzt wurde, erhielten wir sie zufällig in Form dunkler, metallisch glänzender Blättchen.

Um festzustellen, ob der Farbstoff der Ortho- oder Parareihe angehört, benutzten wir die von H. Goldschmidt (diese Berichte 23, 497 und 24, 1000) für die Entscheidung einer derartigen Frage angegebene Methode.

0.5 g des Farbstoffes wurden mit 5 ccm Alkohol und 0.6 g Benzaldehyd im Bombenrohr 3 Stunden auf 140° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde sodann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich das entstandene Benzylidenderivat in Form eines weissen kristallinischen Niederschlages abschied.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{17}SN_3O_3$.

Procente: N 10.14.

Gef. » » 9.62.

Das Minus von $\frac{1}{2}$ pCt. hat in der Schwerverbrennlichkeit des Körpers seinen Grund.

Wie Goldschmidt gefunden hat, spalten die Benzylidenderivate der Paraamidoazofarbstoffe beim Erhitzen mit Salzsäure leicht wieder Benzaldehyd ab, während die der Orthoreihe unter diesen Umständen nicht wieder gespalten werden.

Als wir unser Benzylidenderivat mit Salzsäure 2 Stunden unter Druck auf 150° erwärmten, war dasselbe vollkommen unverändert geblieben und kein abgespaltener Benzaldehyd nachzuweisen, woraus folgt, dass der Diazorest trotz freier Parastellung in die Orthostellung zur Amidogruppe eingetreten ist.

Einen weiteren Beweis hierfür erbrachten wir in folgender Weise: Wie oben beschrieben, wurde der Farbstoff mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, wobei wir eine Naphtylendiaminsulfosäure erhielten, die aus einer heissen verdünnten Lösung in Soda mit Salzsäure ausgefällt, sich in Form glänzender, farbloser Blättchen abschied.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5 \cdot (NH_2) \cdot (NH_2) \cdot SO_3H$.

Procente: N 11.75, S 13.45.

Gef. » » 11.35, » 13.4.

Die so erhaltene Säure wurde dann, wie oben beschrieben, mit Natriumamalgam behandelt. Nachdem das Reactionsgemisch mit Soda alkalisch gemacht worden war, wurde dasselbe mehrfach mit Aether ausgeschüttelt, wodurch wir ein Naphtylendiamin erhielten, welches sich durch seinen Schmelzpunkt von 95° , durch die smaragdgrüne Färbung mit Eisenchlorid und andere Reactionen als Orthonaphtylendiamin (1.2) erwies. Es ist dadurch wiederum bewiesen, dass

dem Farbstoff bezw. der Naphtylendiaminsulfosäure die Constitution 1, 2, 5 zukommt. Die beschriebene Naphtylendiaminsulfosäure ist identisch mit derjenigen, welche Witt (diese Berichte 21, 3486) durch spaltende Reduction des Azofarbstoffes aus Diazobenzolchlorid und 2-Amidonaphtalin-5-monosulfosäure erhalten hat.

3) 1-Naphtol-3-Monosulfosäure und Diazobenzolchlorid.

Da uns die 1-Naphtol-3-Sulfosäure nicht zur Verfügung stand, wohl aber die entsprechende Amidosäure, so stellten wir uns erstere her, indem wir letztere diazotirten und die sich hierbei bildende sehr schwer lösliche und sich in schönen citronengelben Krystallen abscheidende Diazoverbindung mit Wasser verkochten. Die so erhaltene wässrige Lösung der Naphtolsulfosäure wurde dann alkalisch gemacht und wie oben mit Diazobenzolchlorid combinirt, wobei sich der Farbstoff als rother Niederschlag abschied. Aus Wasser krystallisirte derselbe in Form metallglänzender, rother, dem freien Eosin ähnlicher Blättchen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_7(OH)(N_2C_6H_5)(SO_3Na)$

Procente: N 8.0, S 9.14.

Gef. » » 7.9, » 9.04.

Bei der Reduction mit Zinnchlorür wurde eine Amidonaphtolsulfosäure erhalten, welche aus ihrer Lösung in neutralem schwefligsaurem Natron auf Zusatz von Salzsäure sich in Form schöner, breiter Nadeln, die sich an der Luft leicht röthlich färben, abschied.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_7(OH)(NH_2)(SO_3H)$

Procente: N 5.85, S 13.38.

Gef. » » 5.63, » 13.76.

Mit Natriumamalgam erhielten wir daraus in der oben beschriebenen Weise (unter Erwärmen) ein Amidonaphtol, welches sich durch die oben erwähnten charakteristischen Reactionen als 1.2-Amidonaphtol erwies. Die Ausbeute hierbei ist eine wesentlich geringere, als bei den bislang beschriebenen Versuchen; wie ja denn Friedländer auch schon beobachtet hat, dass β -Sulfogruppen bei weitem schwieriger eliminirt werden, als solche in α -Stellung.

4) 1-Naphtylamin-3-Sulfosäure und *p*-Nitrodiazobenzolchlorid.

Merkwürdiger Weise ist es uns unter den verschiedensten Bedingungen nicht gelungen, obige Säure mit Diazobenzolchlorid zu combiniren. Die Kuppelung gelingt jedoch leicht und glatt mit *p*-Nitrodiazobenzolchlorid bei Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat. Der sich hierbei abscheidende violetrothe Farbstoff krystallisirt aus Wasser in Form langer, breiter Nadeln. Derselbe wurde ohne weitere Reinigung mit Zinnchlorür reducirt, wobei eine Naphtylendiaminsulfosäure erhalten wurde, die, aus ihrer Lösung in neutralem schweflig-

saurem Natrium durch Salzsäure ausgefällt, sich in Form breiter Nadeln abscheidet. Mit Eisenchlorid giebt dieselbe eine intensiv amaragdgrüne Färbung.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5(NH_2)_2(SO_3H)$.

Procente: N 11.75, S 13.45.

Gef. » » 11.27, » 13.7.

Bei der Reduction mit Natriumamalgam bei Wasserbadtemperatur erhält man daraus, wengleich mit nicht sehr guter Ausbeute, 1.2-Naphtylendiamin vom Schmp. 95°. Da überdies die Naphtylendiaminsulfosäure mit Dioxycweinsäure, Benzil und Phenanthrenchinon die für die Orthodiamine charakteristischen Condensationsprodukte giebt, so ist auch für diesen Fall sicher erwiesen, dass die Kuppelung an der Orthostellung zur Amidogruppe eingetreten ist.

Aus den beschriebenen Versuchen folgt demnach, dass für die Bildung von Azofarbstoffen aus α -Naphtol- bzw. α -Naphtylaminsulfosäuren die folgenden 2 Gesetze bestimmend sind:

1. Ist zu der OH- bzw. NH_2 -Gruppe die Parastellung frei, und befindet sich zu dieser weder in Orthostellung in dem gleichen Benzolring noch in Peristellung in dem zweiten Benzolring eine Sulfo-Gruppe, so bilden sich Farbstoffe der Parareihe.

2. Ist die Parastellung besetzt, oder ist sie frei und befindet sich im letzten Falle zu ihr in Ortho- oder Peri-Stellung eine Sulfo-Gruppe, so bilden sich Azofarbstoffe der Orthoreihe.

H erbei ist natürlich vorausgesetzt, dass die Orthostellung überhaupt frei ist¹⁾.

Als weiterer Beweis für die Richtigkeit obiger 2 Gesetze möchten wir noch anführen, dass, wie uns von technischer Seite freundlichst mitgetheilt wird, die 1-Naphtol-2.5-disulfosäure sich mit Diazverbindungen trotz freier Parastellung nicht combinirt.

Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, den Beweis für die Richtig-obiger Regel noch für weitere Fälle zu erbringen.

Den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld sprechen wir für die freundliche Ueberlassung der Ausgangsmaterialien auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aus.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Bezüglich der Bildung von Ortho-Derivaten vergl. auch: diese Berichte 28, 848, 1124, 1888.