

Westwind über die Moore weht, so ist er natürlich von einem geringen Anwachsen der Kohlensäuremenge begleitet, dagegen ist die Verminderung der Kohlensäure bei Nordostwind, welcher über einen Theil der Stadt geweht hat, eine unerwartete Thatsache.

Während der Wintermonate erreicht die Kohlensäure ihr Maximum im Januar und fällt allmählich bis zum April ab. Während der Sommer- und Herbst-Monate wurden keine Beobachtungen angestellt.

Die Kohlensäuremenge vermindert sich bei steigender Temperatur, ein Resultat, das mit früheren Untersuchungen nicht im Einklang steht. Es mag das daher rühren, dass bei wärmerem Wetter eine geringere Menge Brennmaterial für Haushaltungszwecke verbraucht wird.

Die Kohlensäure nimmt zu bei sehr hohem und sehr niedrigem Atmosphärendruck. Diese Schlussfolgerung stimmt einerseits überein mit den Beobachtungen von Spring, dass ein hoher Barometerstand und eine Zunahme der Kohlensäure Hand in Hand gehen, und andererseits mit der Behauptung von Muntz und Aubin, dass die Kohlensäuremenge gross ist, wenn das Barometer niedrig steht.

University College. Sheffield.

255. P. Friedlaender und R. Taussig: Ueber einige Sulfosäuren des α -Naphthols.

[Untersuchungen über isomere Naphtalinderivate. V.]

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Piloty.)

Zur Darstellung der Sulfosäuren des α -Naphthols sind mehrere Methoden anwendbar.

Die einfachste, welche in der Einwirkung von Schwefelsäure auf α -Naphthol besteht, führt zu Sulfosäuren, in denen sich die Sulfo-Gruppe in den Stellungen 2, 4 oder 7 befindet. 1.6 Derivate scheinen nur in untergeordneter Menge aufzutreten. Aehnlich verhält sich α -Naphthol-2-carbonsäure, deren 4.6- und 4.7-Sulfoderivate leicht Kohlensäure abspalten und für die Darstellung dieser Säuren besonders geeignet sind. Auch Naphtolcarbonat liefert beim Sulfuriren hauptsächlich 1.4- und 1.4.7-Derivate und nur verhältnissmässig wenig 1.4.6.

Für die Gewinnung der anderen Sulfosäuren ist man daher auf indirecte Methoden angewiesen, von denen der Ersatz der Amido-Gruppe durch Hydroxyl mittels der Diazoverbindung oder durch Erhitzen mit Wasser oder Mineralsäuren, oder einer Sulfo-Gruppe in Polysulfosäuren mittels der Natronschmelze die bequemsten sind. Ferner ist es möglich, aus α -Naphtholpolysulfosäuren durch Behandeln

mit Natriumamalgam α -Sulfogruppen zu eliminiren und so zu neuen Sulfoderivaten des α -Naphthols zu gelangen.

Einige dieser Verbindungen sind bereits von anderer Seite beschrieben (s. unten), aber zum Theil nur ungenügend charakterisirt. Die Untersuchung derselben wird wesentlich erschwert durch den Umstand, dass häufig geringe Verunreinigungen genügen, um die Krystallisationsfähigkeit aufzuheben und den äusseren Habitus gänzlich zu verändern. So konnten die bisherigen Beobachter krystallisirte Salze der technisch wichtigsten dieser Säuren, der 1.4-Naphtholsulfosäure, gar nicht erhalten, während dieselben in reinem Zustande zum Theil ein ganz hervorragendes Krystallisationsvermögen besitzen. Wir fanden, dass man sich häufig mit Erfolg der Zinksalze dieser Säuren zu ihrer Reinigung bedienen kann, welche zwar in Wasser durchgängig sehr leicht löslich sind, aber aus nicht zu verdünnten Lösungen durch Zusatz von überschüssiger syrupöser Chlorzinklösung in fester Form abgeschieden werden können. Die Verunreinigungen scheiden sich meist vor den Zinksalzen bei fractionirtem Ausfällen aus und werden durch Absaugen entfernt.

1.2- α -Naphtholmonosulfosäure.

Verfährt man nach den Angaben des Entdeckers dieser am längsten bekannten Sulfosäure und behandelt α -Naphthol mit 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure, so entsteht, wie schon M. Conrad und W. Fischer angeben, in grosser Menge 1.2.4-Disulfosäure, deren Bildung nicht vermieden werden kann, wenn sämtliches Naphthol sulfurirt wird. Bequemer, als die genannten Vorschriften ist folgende.

100 g feingepulvertes Naphthol werden in 100 g Schwefelsäure (66° B.) eingeührt und bis zur Lösung kurze Zeit auf 60—70° erhitzt. Die beim Erkalten erstarrende Masse wird in Wasser gelöst und mit Benzol extrahirt, wobei 16 g Naphthol regenerirt werden. Aus der wässrigen Lösung fällt durch concentrirte Chlorkaliumlösung das Kaliumsalz als sandiges, aus kurzen, strahlenförmig gruppirten Nadelchen bestehendes Krystallpulver, das in heissem Wasser leicht löslich ist und die angegebene Zusammensetzung besitzt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6(SO_3K) \cdot OH + \frac{1}{2}H_2O$.

Procente: H_2O 3.32, K 14.89.

Gef. » » 3.38, » 14.87.

Man erhält davon 76—80 g, ca. 50 pCt. der theoretischen Menge, während das Verfahren von Schaeffer nur 23 pCt., das von M. Conrad und W. Fischer ca. 30 pCt. liefert.

1.2-Naphtholsulfosäure scheint die einzige Sulfosäure des α -Naphthols zu sein, die sich in mässig verdünnten Mineralsäuren schwer

löst. Sie fällt aus wässriger Lösung durch concentrirte Salzsäure in feinen weissen Nadelchen aus, die an der Luft zerfliessen und in Aether unlöslich sind.

1.3-Naphtolsulfosäure.

Die Verbindung ist nach verschiedenen Methoden darstellbar: durch Diazotiren und Verkochen der 1.3-Naphtylaminmonosulfosäure¹⁾ und durch Eliminiren einer Amidogruppe der γ -Amidonaphtolmonosulfosäure²⁾. (Die Angabe des D. R.-P. 64979 von Kalle & Co. über die Bildung aus α -Naphtylamin-3.8-disulfosäure durch Erhitzen mit Wasser auf 180° ist nicht zutreffend.)

Wir erhielten nach beiden Methoden eine identische Säure, für deren Reinigung sich am besten das Zinksalz eignet. Dasselbe wird aus dem leicht löslichen, nicht gut krystallisirenden Baryumsalz durch Umsetzung mit Zinkvitriol gewonnen, aus concentrirter wässriger Lösung durch sehr concentrirte Chlorzinklösung ausgefällt und durch zweimaliges Umkrystallisiren aus wenig Wasser in schwach rosa gefärbten, langen Nadeln erhalten.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_6(OH)SO_3)_2Zn + 8\frac{1}{2}H_2O$.

Procente: Zn 9.78.

Gef. » » 9.67.

Das Krystallwasser lässt sich wegen Zersetzlichkeit des Salzes bei höherer Temperatur nicht direct bestimmen.

Wie schon Gattermann und H. Schulze³⁾ beobachtet haben, liefert die Säure mit Diazoverbindungen Orthoazofarbstoffe.

1.4-Naphtolsulfosäure.

Zur Untersuchung diente ein technisches Präparat, das nach den Angaben des D. R. P. 46307 durch Erhitzen gleicher Theile naphthionsauren Natrons mit 50 pCt. Natronlauge auf 240–260° unter Druck dargestellt war. Eine bequeme Reinigung dieses Products gelingt in folgender Weise. Die heisse concentrirte Lösung des Natriumsalzes wird mit wenig concentrirter Chlorzinklösung versetzt, von ausfallenden dunklen Flocken abfiltrirt und zu dem nun wesentlich helleren Filtrat eine syrupöse Chlorzinklösung im Ueberschuss zugegeben. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil der Säure als Zinksalz ab, das nach dem Absaugen und Umkrystallisiren aus wenig Wasser völlig rein und weiss erhalten wird. Bei langsamer Krystallisation resultiren compacte, gut ausgebildete Prismen, für deren Bestimmung wir Herrn Burwell im mineralogischen Institut zu Strassburg zu Dank verpflichtet sind.

¹⁾ P. Friedlaender, diese Berichte 28, 1951.

²⁾ Badische Anilin- und Soda-Fabrik, D. R.-P. 57910.

³⁾ Diese Berichte 30, 54.

Krystallsystem: rhombisch $a:b:c = 0.2453:1:0.4670$. Beobachtete Formen 100, 010, 011, 110. Tafelförmig nach 100 oder 010. 1.5—2 mm lange, bis 2 mm dicke und breite, meist rundum ausgebildete Krystalle.

Das Salz scheint 8 Mol. Krystallwasser zu enthalten, welches indess nicht direct bestimmt werden kann, da das Salz sich schon bei 100° (wie auch bei längerem Kochen mit Wasser), unter Auftreten von Naphtolgeruch, allmählich zersetzt.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_8(OH)SO_3)_2Zn + 8H_2O$.

Procente: Zn 10.17.

Gef. » » 10.07, 10.18.

Mittels dieses Salzes gelingt es in der angegebenen Weise, auch aus den Präparaten reine Säure darzustellen, die nach Néville und Winther¹⁾ aus diazotirter Naphtionsäure erhalten werden und kaum in krystallirte Form zu bringen sind²⁾. Aus dem Zinksalz lässt sich durch Soda ein Natriumsalz erhalten, das bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung in Säulen krystallisirt und sich in reinem Zustande im Gegensatz zu den Angaben von M. Conrad und W. Fischer³⁾ aus seiner concentrirten wässrigen Lösung durch Kochsalz ausscheiden lässt.

Durch vorsichtiges Sulfuriren von α -Naphtol mit etwa dem gleichen Gewicht Schwefelsäure und $\frac{1}{2}$ Theil Eisessig entsteht neben 1.2-Monosulfosäure (Schaeffer) auch das obige 1.4-Derivat. H. Baum⁴⁾ glaubte durch Einwirkung der berechneten Menge rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäurechlorhydrin auf in Eisessig gelöstes Naphtol, eine neue Säure erhalten zu haben, deren Baryumsalz infolge seiner Schwerlöslichkeit eine Trennung von einer isomeren gestattet. Wir fanden indess bei Wiederholung der Angaben die Säure in jeder Hinsicht identisch mit der Schaeffer'schen 1.2-Naphtolsulfosäure. Es ist dies nicht weiter auffallend; merkwürdiger ist, dass Claus und Oehler⁵⁾ sowie Claus und Knyrim⁶⁾ für jede der beiden identischen Säuren andere Eigenschaften und eine andere Constitution feststellen konnten.

1.5-Naphtolsulfosäure.

Auch bei dieser Säure, die durch Zersetzen diazotirter 1.5-Naphtylaminsulfosäure mit verdünnter Schwefelsäure (1:4) dargestellt wurde, zeichnet sich das (wie oben erhaltene) Zinksalz durch her-

¹⁾ Diese Berichte 13, 1949.

²⁾ O. N. Witt und H. Kaufmann, diese Berichte 24, 3157.

³⁾ Annalen 273, 102.

⁴⁾ Patanm. B 4197 vom 30. Juni 1883, Mon. scient. 1883, 1122.

⁵⁾ Diese Berichte 15, 312. ⁶⁾ Diese Berichte 18, 1824.

vorrangende Krystallisationsfähigkeit aus, während die anderen Salze schlecht oder gar nicht krystallisiren. Es wurde in langen, lancettförmigen, sehr leicht löslichen Nadeln erhalten, die sich ohne Zersetzung bei 110° trocken lassen.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_6(OH)SO_3)_2 Zn + 8\frac{1}{2} H_2O$.
 Procente: H_2O 23.04, Zn 12.72.
 Gef. » » 23.37, » 12.89.

Auf Zusatz von Nitrit zur salzsauren Lösung desselben scheidet sich die 2-Nitroso-1-naphtol-5-sulfosäure in langen, gelben, büschelförmig gruppirten Nadeln aus, die mit Eisensalzen die grüne Reaction der *o*-Nitrosonaphtole geben.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5(OH)(NO)SO_3H + 2H_2O$.
 Procente: H_2O 12.5, N 4.84.
 Gef. » » 13.17, » 5.04, 5.22.

Das Natriumsalz von der Zusammensetzung $C_{10}H_5(OH)(NO)SO_3Na + 2H_2O$ (ber. Na 8.36, gef. 8.35, H_2O 11.58, gef. 11.69) krystallirt ebenfalls in gelben Nadeln, das Baryumsalz bildet gelbe, zu Warzen vereinigte Nadelchen, die einmal ausgeschieden in Wasser sehr schwer löslich sind.

1.7-Naphtolmonosulfosäure.

Die Bildung dieser Säure wird in einigen Mittheilungen erwähnt, sie selbst aber nicht näher charakterisirt. Sie entsteht nach einer (versagten) Patentanmeldung von Liebmann und Studer L. 4327 vom 6. Juni 1887 aus α -Naphtol-2-4-7-trisulfosäure oder 2-7- resp. 4-7-disulfosäure (siehe weiter unten) durch Kochen mit starker Salzsäure.

Wir gingen für ihre Darstellung von einem Product aus, das man leicht in einheitlicher Form erhalten kann und das bereits ausführlich beschrieben wurde. 1-Oxy-2-naphtoë-4-7-disulfosäure¹⁾ verliert bei Einwirkung von Säuren bei höherer Temperatur sowohl die Carboxylgruppe 2 wie die Sulfogruppe 4 und geht in α -Naphtol-7-monosulfosäure über. Man hat es hierbei in der Hand, entweder zunächst die Carboxylgruppe durch längeres Kochen mit 3 proc. Salzsäure abzuspalten — unter Bildung von α -Naphtol-4-7-disulfosäure — oder durch kurzes Erhitzen auf ca. 140° mit mässig verdünnter Schwefelsäure die Sulfogruppe 4 zu eliminiren. In letzterem Fall entsteht zunächst 1-Oxy-2-Naphtoë-7-monosulfosäure. Zu ihrer Darstellung löst man Oxynaphtoëdisulfosäure in heisser Schwefelsäure vom Sdp. 160° und erwärmt kurze Zeit auf 140—145°. Bei dieser Temperatur scheidet sich nach kurzer Zeit unter nur mässiger Kohlensäureentwicklung als Krystallbrei Oxynaphtoëmonosulfosäure aus, die

¹⁾ P. Friedlaender und Zinberg, diese Berichte 29, 37.

in stärkeren Mineralsäuren schwer löslich ist. Zur Reinigung löst man die abgesaugte Säure in Wasser und fällt mit conc. Salzsäure in der Hitze. Die freie Säure bildet weisse feine Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung intensiv indigblau. Sehr charakteristisch ist ihre Eigenschaft, (wie die ihres Natronsalzes) sich aus heissen wässrigen Lösungen bei langsamem Abkühlen in Form einer compacten, gelatinösen Masse abzuschneiden, die aus haarfeinen mikroskopischen Nadeln besteht und sich kaum filtriren lässt. Das saure Natriumsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich, in Kochsalzlösung fast unlöslich, das saure Baryumsalz fällt auf Zusatz von Chlorbaryum zur heissen Lösung der Säure in sehr schwer löslichen weissen Nadelchen aus. Ber. für $(C_{10}H_5(OH) \cdot (COOH)SO_3)_2Ba$. Ba 19.66 pCt., gef. 19.16). Die Lösungen der Salze fluoresciren in alkalischer Lösung stark gelblichgrün.

Bei höherer Temperatur verliert die Säure Kohlensäure und geht in 1.7-Naphtolsulfosäure über, am glattesten bei mehrstündigem Erhitzen im Rohr auf 120° mit wenig Wasser. Es tritt hierbei klare Lösung ein und beim Eindampfen derselben hinterbleibt 1.7-Naphtolsulfosäure als krystallinische, etwas hygroskopische, in Wasser und Alkohol äusserst leicht lösliche Masse. Eisenchlorid färbt in schwach saurer Lösung braunviolett. Die Salze sind durchgängig sehr leicht löslich und fluoresciren in alkalischer Lösung gelbgrün. Das Baryumsalz bildet weisse Nadelchen, die in gesättigter Chlorbaryumlösung ziemlich schwer löslich sind. Zinksalz $(C_{10}H_5(OH)SO_3)_2Zn + 8H_2O$ grosse, strahlenförmig gruppirte, leicht lösliche Nadeln; ber. H_2O 21.65, gef. 21.97, Zn 12.72, gef. 12.60. Das Nitronatriumsalz krystallisirt mit $1\frac{1}{2}H_2O$ in dunkelorange gelben Nadeln; ber. H_2O 8.94, gef. 9.33, Na 8.36, gef. 8.37.

Charakteristisch ist das Verhalten gegen Diazoverbindungen, mit denen säureunechte Azofarbstoffe entstehen. Die Säure combinirt mit *p*-Diazonitrobenzol bereits in schwach essigsaurer Lösung unter Bildung eines gelbrothen Farbstoffs, der sich in Alkalien violettblau löst. Hierbei wird, wie sich aus der Titration ergibt, 1 Mol. $C_6H_4(NO_2)N_2Cl$ verbraucht. Combinirt man dagegen in alkalischer Flüssigkeit, so entsteht direct ein Disazofarbstoff durch Vereinigung mit 2 Mol. Nitrodiazobenzol (sauer braunroth, alkalisch blauviolett).

Wir möchten hier hervorheben, dass die Alkaliechtheit von Sulfonaphtolazofarbstoffen nicht nur von der *o*-Stellung der Azogruppe, sondern auch von der Natur der zweiten Componente abhängt. Fast alle Azoderivate des *p*-Nitanilins (auch die der *β*-Naphtolsulfosäuren und der *α*-Naphtol-4-sulfosäure) zeigen in alkalischer Lösung eine andere Färbung (violett) als in saurer (roth).

α -Naphthol-3.6-disulfosäure.

Durch Erhitzen von Naphthalintrisulfosäure 1.3.6., die sich in überwiegender Menge bei directem Sulfuriren von Naphthalin bildet, mit Natronlauge auf 170—180° unter Druck erhielten Gürke und Chr. Rudolph (D. R. P. 38281) eine Naphtholdisulfosäure, deren Constitution bisher mit Sicherheit noch nicht festgestellt wurde. Von vornherein war es wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Aetznatron zunächst die α -Sulfogruppe der Naphthalintrisulfosäure durch Hydroxyl ersetzt werden würde; und die Säure musste dann identisch sein mit einer Naphtholdisulfosäure, die von Freund (D. R. P. 27346) aus der durch Nitriren und Reduction von Naphthalin-3.6-disulfosäure dargestellten Naphtylamindisulfosäure durch Diazotiren und Verkochen erhalten wurde. Allerdings wird diese Säure in D. R. P. 27346 als β -Naphtholdisulfosäure bezeichnet, indessen ist die zugehörige Naphtylamindisulfosäure inzwischen von Alén (Bull. 1883, 63) näher untersucht und kürzlich von Armstrong und Wynne (Proc. chem. soc. 1895, 82) als α -Naphtyl-3.6-disulfosäure festgestellt worden. Es kann daher auch über die Constitution der Freund'schen Säure kein Zweifel bestehen.

Wir stellten dieselbe aus α -Naphtylamindisulfosäure nach D. R.-P. 27346 dar, fanden es aber zweckmässiger, die Ueberführung in die Naphtholdisulfosäure statt durch Diazotiren nach den Angaben einer Patentanmeldung von L. Casella & Co. C. 4375 durch Erhitzen mit der 3-fachen Menge Wasser im Rohr auf 180° herbeizuführen.

Bei einem Vergleich der so dargestellten Säure mit der von Gürke und Rudolph ergab sich völlige Uebereinstimmung in folgenden Reactionen: die freie Säure wie ihre sauren Salze sind in Wasser äusserst leicht löslich und werden durch Eisenchlorid blau gefärbt. Mit Diazoverbindungen entstehen säurechte Azofarbstoffe, die reducirten Lösungen derselben färben sich in alkalischer Flüssigkeit an der Luft blau (Reaction der 2-Amido- α -naphtholsulfosäuren); das saure Natronsalz wird aus conc. Lösung durch Kochsalz gefällt und löst sich in Alkohol, die heiss gesättigte Lösung gelatinirt beim Erkalten. Das saure Baryumsalz ist ziemlich schwer löslich (gef. Ba 30.90 pCt., ber. 31.09 pCt.). Die alkalischen Lösungen der Salze fluoresciren schwach grün.

Bei dem Mangel besonders charakteristischer Eigenschaften sind diese Daten jedoch kaum hinreichend. Ganz scharf gelang indessen die Identificirung durch Erhitzen beider Säuren mit Ammoniak und Salmiak auf 160—180° nach den Angaben des D. R.-P. 85061 von Kalle & Co. Es entsteht hierbei eine einheitliche, schwer lösliche, gut krystallisirende 1.3-Naphtylendiamin-6-monosulfosäure, die sich durch sehr charakteristische Reactionen identificiren lässt.

Die Constitution der Gürke-Rudolph'schen Säure scheint uns hierdurch festgestellt.

α -Naphtol-2.4.7-trisulfosäure.

Merkwürdiger Weise ist diese am frühesten dargestellte Trisulfosäure des α -Naphtols, die technisch in grossem Maassstabe auf Naphtolgelb S verarbeitet wird, nirgends näher beschrieben, obwohl sie sich durch ein äusserst charakteristisches Salz auszeichnet, das ihre scharfe Trennung von allen anderen bei der Sulfurirung von α -Naphtol auftretenden Säuren gestattet. Ihr neutrales Baryumsalz scheidet sich nämlich beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung schon in der Hitze in sehr feinen flimmernden Kryställchen aus, die einmal abgeschieden selbst von viel kochendem Wasser nur äusserst langsam wieder gelöst werden. Kocht man deshalb den Verdampfungsrückstand verschiedener naphtolsulfosaurer Baryumsalze mit etwas Wasser wiederholt aus, so bleibt der trisulfosaure Baryt fast quantitativ zurück. Das Salz hat die Zusammensetzung $(C_{10}H_7(OH)(SO_3)_3)_2Ba_3 + 3H_2O$.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 4.33, Ba 35.04.

Gef. » » 4.75, » 34.47.

Verdünnte Säuren, selbst Essigsäure, lösen das Salz leicht. Die daraus darstellbaren Kalium-, Natrium- und Calcium-Salze sind leicht löslich und nicht besonders charakteristisch.

Bemerkenswert ist die Leichtigkeit, mit welcher die Sulfogruppe 4 eliminirt wird. Bei kurzem Behandeln mit Natriumamalgam in kalter wässriger Lösung entsteht α -Naphtol-2.7-disulfosäure, beim Versetzen der schwach salzsauren Lösung des Baryumsalzes mit etwas Nitrit fällt sofort schwefelsaurer Baryt aus. In Lösung befindet sich 4-Nitroso-1-naphtol-2.7-disulfosäure, die mit Eisensalzen nicht reagirt.

Mit Hülfe des zählölichen Baryumsalzes lässt sich die Bildung der Trisulfosäure unter Bedingungen constatiren, welche von den bisher publicirten wesentlich abweichen. Nach den Angaben des D. R.-P. 10785 wird die Säure erhalten durch mehrstündiges Sulfuriren von α -Naphtol mit 2 Th. 25 pCt. und 1.8 Th. 80 pCt. Anhydrids bei 40—50°. Wir fanden, dass α -Naphtol bei etwas höherer Temperatur wenigstens schon von sehr viel schwächerer Säure in Trisulfosäure verwandelt wird. So enthält eine Mischung von Naphtol mit $2\frac{1}{2}$ Th. conc. Schwefelsäure 66° Bé nach 4-stündigem Erhitzen auf 125° (wobei bereits etwas schweflige Säure entwickelt wird) ca. den 7. Theil des Naphtols als Trisulfosäure, das übrige grossenteils als 2.7- und 4.7-Disulfosäure.