

Bestandteil der Fraktion 5 identisch. Das wurde durch die Molékulargewichts-Bestimmung bestätigt.

0.0608 g Pikrat: 0.0336 g Ammoniumpikrat.

Daraus $M = 216.2$.

Analyse des bei 186° schmelzenden Kohlenwasserstoffs:

0.0453 g Stbst.: 0.1584 g CO_2 , 0.0208 g H_2O .

Gef. C 95.36, H 5.10.

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}$. Ber. C 94.4, H 5.6. M 216

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}$. » » 95.3, » 4.7. » 214.

Gef. » 95.4, » 5.1. » 217, 216.

Einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{17}\text{H}_{10}$ haben wir in der Literatur nicht auffinden können. Die Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{12}$ entspricht dem von Bamberger und Kranzfeld¹⁾ entdeckten, von Graebe²⁾ näher untersuchten Chrysofluoren, ferner dem Isonaphthofluoren von Thiele und Wanscheidt³⁾ und dem Benzanthren von Bally und Scholl⁴⁾. Der Schmelzpunkt des Chrysofluorens wird zu $187-188^{\circ}$ angegeben, übereinstimmend mit dem des unsrigen; aber sein Pikrat schmilzt bei 127.5° ; es besteht aus 1 Mol. Kohlenwasserstoff und 2 Mol. Pikrinsäure »und zwar auch dann, wenn man bei der Darstellung gleiche Moleküle beider Körper anwendet«. Isonaphthofluoren schmilzt bei 208° ; Benzanthren bei 84° und sein Pikrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$, bei $110-111^{\circ}$. Leider stand zu weiterer Untersuchung unseres Kohlenwasserstoffs kein Material mehr zur Verfügung.

Schließlich seien noch einige Versehen berichtet, die in der V. Abhandlung leider stehen geblieben sind: S. 1575, 19 mm v. o. lies Pikrate (statt Bromverbindungen); S. 1579, 16 mm v. o. lies farblosen (statt gelben); S. 1581, 53 mm v. o. lies **0.1842** (statt 1.1842); S. 1584, 28 mm v. o. lies flüssig (statt flüchtig).

142. Richard Meyer: Hydrierende Spaltung organischer Farbstoffe.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 4. Mai 1920.)

Die hydrierende Spaltung von Azofarbstoffen ist bekanntlich ein ausgezeichnetes Mittel zur Bestimmung ihrer Konstitution und zu diesem Zwecke sehr häufig benutzt worden. Vor einer Reihe von Jahren hatte ich Gelegenheit, davon auf einem andern Farbstoffgebiete

¹⁾ B. 18, 1934 [1885].

²⁾ B. 27, 954 [1894]; 29, 826 [1896]; A. 335, 134 [1904].

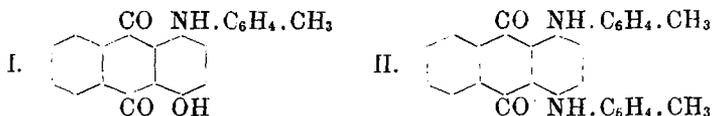
³⁾ A. 376, 269 [1910].

⁴⁾ B. 44, 1661, 1667 [1911].

Gebrauch zu machen, wobei konz. Jodwasserstoffsäure gute Dienste leistete. Diese erwies sich dann auch sehr brauchbar zur Spaltung von Azokörpern. Über die mit diesem Reduktionsmittel gemachten Erfahrungen möchte ich kurz berichten. Bei den Azofarbstoffen wurde die Spaltung vergleichsweise auch mit Hydrosulfit durchgeführt.

Chinizarin-Farbstoffe.

Im Jahre 1894 nahmen die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. ein Patent auf die Darstellung von Farbstoffen durch Kondensation von Oxy-anthrachinonen mit primären aromatischen Aminen unter Mitwirkung von Kondensationsmitteln, wie Borsäure, Salzsäure usw.¹⁾ Je nach den Umständen tritt 1 Mol. Oxy-anthrachinon mit einer oder mehreren Mol. Amin in Verbindung. So bildet Chinizarin (Dioxy-1,4-anthrachinon) mit 1 Mol. *p*-Toluidin einen violetten (I.), mit 2 Mol. *p*-Toluidin einen grünen Farbstoff (II.).



Die Ditoluidinverbindung ist das sogenannte Chinizaringrün.

Durch Schwefelsäure werden diese Körper in wasserlösliche Sulfosäuren übergeführt²⁾. Später erwies es sich zweckmäßig, statt des Chinizarins selbst, dessen Leukoverbindung zu benutzen, wodurch zunächst Leukokörper entstehen, die dann durch Oxydation in die Farbstoffe übergehen.

Die Sulfosäure des Monotoluidino-chinizarins ist das Alizarin-Irisol der Farbenfabriken Friedr. Bayer & Co., die der Ditoluidinverbindung das Alizarin-Cyaningrün G derselben Firma, welche als saure Wollfarbstoffe Verwendung finden. Die nähere Konstitution dieser Körper geht aus ihrer Darstellung nicht hervor, da aus ihr die Zahl der eingetretenen Sulfogruppen und deren Stellung in der Molekel nicht geschlossen werden kann.

Anders liegt die Sache bei zwei sauren Wollfarbstoffen der Werke vorm. Meister, Lucius & Brüning, welche durch Kondensation von Chinizarin, bezw. Leuko-chinizarin mit 1.2.4-*p*-Toluidin-sulfosäure dargestellt werden³⁾. Hier ergibt sich die Konstitution ohne weiteres im Sinne der Formeln III. und IV.

Die beiden violetten und die beiden grünen Farbstoffe wurden durch Ausfärben auf Wolle und spektroskopisch verglichen, wobei

¹⁾ D. R.-P. 86 150, 14. 10. 1894.

²⁾ D. R.-P. 84 509, 14. 10. 1894.

³⁾ D. R.-P. 181 879, 21. 3. 1903.

wasserstoffsäure von 1.7 Dichte zugesetzt, bis eine Probe durch wäßrige schweflige Säure entfärbt wurde und ein rotbrauner Niederschlag fiel. Dann wurde die ganze Flüssigkeit abgekühlt und Schwefeldioxydlösung bis zur Entfernung des freien Jods zugesetzt. Der rotbraune Niederschlag bestand aus Leuko-chinizarin; nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz er bei 150°.

0.2361 g Sbst.: 0.6013 g CO₂, 0.0898 g H₂O.
 C₁₄H₁₀O₄. Ber. C 69.4, H 4.2.
 Gef. » 69.5, » 4.3.

Die roten prismatischen Krystalle lösten sich in Natronlauge mit gelbbrauner Farbe, welche an der Luft allmählich in die tiefviolette Farbe der alkalischen Chinizarin-Lösung übergang.

Das Filtrat vom Leuko-chinizarin wurde zur Trockne verdampft und zweimal mit konz. Salzsäure abgeraucht. Der Rückstand wurde unter Zusatz von Tierkohle aus heißem Wasser umkrystallisiert. Es fielen kleine, farblose, regelmäßig ausgebildete rhombische Tafeln. Das ist die charakteristische Krystallform der 1.2.4-*p*-Toluidin-sulfosäure, wie wir uns durch einen Gegenversuch mit dieser Säure überzeugten.

0.2749 g Sbst., bei 120° getrocknet: 0.3407 g BaSO₄.
 C₆H₃.CH₂.SO₃H.NH₂. Ber. S 17.1. Gef. S 17.0.

Alizarin-Direktgrün G: Es wurde verfahren wie im vorigen Fall, die Erscheinungen waren dieselben. Das gewonnene Leuko-chinizarin schmolz bei 150°.

0.2085 g Sbst.: 0.5306 g CO₂, 0.0800 g H₂O.
 C₁₄H₁₀O₄. Ber. C 69.4, H 4.2.
 Gef. » 69.4, » 4.3.

Das Filtrat vom Leuko-chinizarin lieferte wieder die für die 1.2.4-*p*-Toluidin-sulfosäure charakteristischen rhombischen Täfelchen.

0.2622 g Sbst.: 0.3281 g BaSO₄.
 C₆H₃.CH₂.SO₃H.NH₂. Ber. S 17.1. Gef. 17.2.

Die Spaltung der Bayerschen Farbstoffe wurde in derselben Weise durchgeführt und zeigte den gleichen Verlauf; nur wurde diesmal, statt der 1.2.4-*p*-Toluidin-sulfosäure, die isomere 1.3.4-*p*-Toluidin-sulfosäure erhalten. Sie bildete schwefelgelbe, seideglänzende Nadeln und ist beträchtlich schwerer löslich als die 1.2.4-Säure. Auch hier fanden wir bei einem Vergleichs-Präparate dieselben Eigenschaften. Die beiden Isomeren sind nach Farbe, Krystallform und Löslichkeit so verschieden, daß sie leicht zu unterscheiden sind.

Alizarin-Irisol:

Leuko-chinizarin: 0.2991 g Sbst.: 0.7609 g CO₂, 0.1134 g H₂O.
C₁₄H₁₀O₄. Ber. C 69.4, H 4.2.

Gef. » 69.4, » 4.2.

1.3.4-*p*-Toluidin-sulfosäure: 0.2300 g Sbst., bei 120° getrocknet:
0.2861 g BaSO₄.

C₆H₃(CH₃)(SO₃H).NH₂. Ber. S 17.1. Gef. S 17.1.

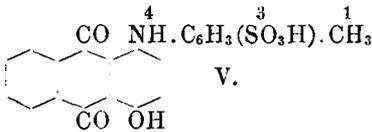
Alizarin-Cyaningrün G:

Leuko-chinizarin: 0.2627 g Sbst.: 0.6702 g CO₂, 0.0992 g H₂O.
C₁₄H₁₀O₄. Ber. C 69.4, H 4.2.

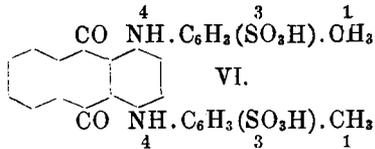
Gef. » 69.6, » 4.2.

1.3.4-*p*-Toluidin-sulfosäure: 0.2019 g Sbst.: 0.2497 g BaSO₄.
C₆H₃(CH₃)(SO₃H).NH₂. Ber. S 17.1. Gef. S 17.0.

Nach den Ergebnissen dieser Versuche sind die Bayerschen Farbstoffe mit denen der Höchster Farbwerke isomer; den ersteren kommen die folgenden Formeln V. und VI. zu:

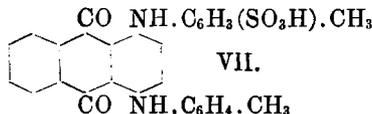


Alizarin-Irisol



Alizarin-Cyaningrün G

Die Farbstoffe der Farbenfabriken Bayer wurden schon bald nach ihrem Bekanntwerden von P. Friedländer und G. Schick untersucht¹⁾. Sie ermittelten für Alizarin-Irisol die der obigen Formel entsprechende empirische Zusammensetzung. Bei der (mittels Zinnchlorür ausgeführten) hydrierenden Spaltung des Alizarin-Cyaningrüns erhielten sie aber, neben *p*-Toluidin-sulfosäure, auch freies *p*-Toluidin, woraus sie für diesen Farbstoff die Formel VII. ableiteten:



Das damalige Handelsprodukt enthielt also eine Monosulfosäure des Chinizarin-Grüns, während der zehn Jahre später von uns untersuchte Farbstoff im wesentlichen aus der Disulfosäure bestand. — Über die Stellung der Sulfogruppe in den Toluidinresten der beiden Farbstoffe haben Friedländer und Schick sich nicht geäußert.

¹⁾ Ztschr. f. Farb.- u. Text.-Chem. 1903, 430.

Die beiden physikalisch und kristallographisch so verschiedenen *p*-Toluidin-sulfosäuren zeigen auch eine Abweichung im chemischen Verhalten. Während die 1.2.4-Säure sich leicht mit Chinizarin bzw. Leuko-chinizarin kondensiert, ist die 1.3.4-Säure dazu nicht fähig. Das wurde durch die folgenden Versuche festgestellt.

1 a. Nach dem D. R.-P. 181879 wurden 20 g Chinizarin, 60 g 1.2.4-*p*-toluidin-sulfosaures Natrium, 24 g Zinnchlorür ¹⁾, 30 g wasserfreies essigsäures Natrium und 200 ccm 90-proz. Essigsäure 5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, darauf in 1 l Wasser gegossen. Der ausgeschiedene Farbstoff wurde in heißem Wasser gelöst, ausgesalzen, getrocknet und zerrieben. Ausbeute 30 g. Der so gewonnene Farbstoff bildete ein dunkelblaues Pulver, das sich in Wasser mit violetter Farbe löste. Er glich durchaus dem Höchster Alizarin-Direktviolett R und färbte Wolle ebenso wie dieses.

1 b. Verfahren genau wie in 1 a, nur daß an Stelle des 1.2.4-toluidin-sulfosauren Natriums 60 g des 1.3.4-Salzes verwendet wurden. Es wurde nur eine sehr geringe Menge violetten Farbstoffs erhalten, offenbar infolge der Anwesenheit von etwas 1.2.4-Säure in der technischen 1.3.4-Säure.

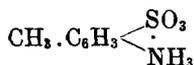
2 a. Über die Darstellung des grünen Farbstoffs enthält die Patentschrift nur Andeutungen, die zur Nacharbeitung nicht ausreichen. Auf meinen Wunsch wurde mir von den Höchster Farberwerken freundlichst die spezielle Vorschrift mitgeteilt, nach der sie den grünen Farbstoff des D. R.-P. 181879 darstellten. Danach werden 20 g Leuko-chinizarin, 40 g 1.2.4-*p*-toluidin-sulfosaures Natrium, 10 g Borsäure-anhydrid, 100 g Rohkresol (als Lösungsmittel) im Ölbad 7 Stdn. auf 140—145° (Temperatur des Ölbad) unter Rühren am Rückflußkühler erhitzt. Nach beendeter Operation wird das Kresol durch Wasserdampf abgetrieben (40 g Kresol lassen sich direkt aus dem Destillat abheben), die Farbstofflösung abfiltriert, das Filtrat mit Wasser auf 8 l aufgefüllt, durch 400 g Kochsalz gefällt und der rohe Farbstoff abgesaugt. Zur Reinigung wird er in 8 l Wasser aufgenommen und nochmals durch 400 g Kochsalz gefällt. Ausbeute: 37 g Farbstoff.

Der Versuch wurde genau entsprechend diesen Angaben ausgeführt, nur in halb so großem Maßstabe. Aus 10 g Leuko-chinizarin und 20 g 1.2.4-*p*-toluidin-sulfosaurem Natrium wurden 15 g Farbstoff erhalten. Seine Eigenschaften und die Ausfärbungen auf Wolle waren die des Alizarin-Direktgrüns G.

¹⁾ Dieser Zusatz dient zur Überführung des Chinizarins in Leuko-chinizarin.

2b. Versuch genau entsprechend dem vorigen, nur unter Anwendung von 20 g 1.3.4-*p*-toluidin-sulfosaurem Natrium an Stelle der 1.2.4-Verbindung. Es wurden keine nennenswerten Mengen von Farbstoff erhalten.

Das verschiedene Verhalten der isomeren Sulfosäuren ist auffallend. Da die 1.2.4-Säure ebenso wie das nicht-sulfurierte *p*-Toluidin mit Chinizarin reagiert, die 1.3.4-Säure aber nicht, so übt offenbar die Nachbarschaft der negativen Sulfogruppe gegenüber der positiven Aminogruppe eine Schutzwirkung aus, was wohl auf eine innere Salz- bildung zwischen beiden Gruppen zurückzuführen ist:



Das kommt freilich nur für die freie Sulfosäure in Betracht, nicht aber für das Natriumsalz. Da aber die Kondensation in saurer Lösung ausgeführt wird, so erscheint es wohl möglich, daß dabei die 1.3.4-Säure durch innere Salz- bildung inaktiviert wird.

Bei der Ausführung der vorstehenden Versuche wurde ich durch meine Assistenten Aug. Tanzen und Hans Fricke unterstützt. Hr. Fricke hat dann noch eine Anzahl bekannter Azofarbstoffe der hydrierenden Spaltung unterworfen.

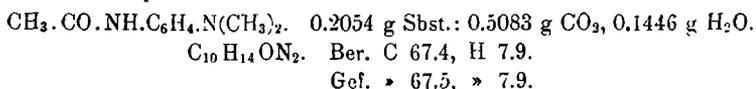
Azofarbstoffe.

Die Anwendung der Jodwasserstoffsäure bietet gegenüber anderen Reduktionsmitteln den Vorteil, daß durch sie keine anorganischen Salze in die Flüssigkeit gebracht werden; das bei der Reduktion abgeschiedene freie Jod kann leicht durch schweflige Säure entfernt werden, die Jodwasserstoffsäure durch Abrauchen mit Salzsäure. Für die Spaltungen mit Natriumhydrosulfit wurde der Farbstoff in möglichst wenig heißem Wasser oder verdünntem Alkohol gelöst und festes Hydrosulfit bis zur Entfärbung der Lösung zugesetzt.

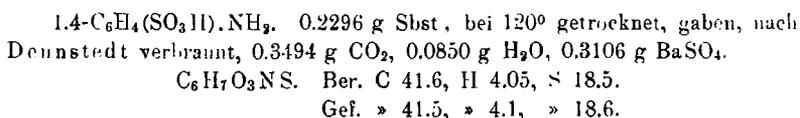
Methyl-Orange, $\text{SO}_2\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, gibt bei hydrierender Spaltung Sulfanilsäure und *N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin.

1. 50 g des Farbstoffs wurden in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und unter Rühren nach und nach festes Natriumhydrosulfit hinzugefügt, bis Entfärbung eintrat. Die etwas trübe Lösung wurde filtriert, mit Ätznatron alkalisch gemacht und das ölig ausgeschiedene *N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin in Benzol aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Benzols blieb die Base als dunkles Öl zurück; sie wurde in einer Stickstoff-Atmosphäre destilliert und ging

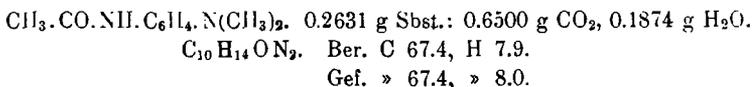
bei 257° fast farblos über. In fester Kohlensäure erstarrte sie zu einem gelben Krystallkuchen, der sich an der Luft violettbraun färbte. In wenig warmem Benzol gelöst und mit Ligrain versetzt, schied sich beim Erkalten die Hauptmasse als Öl ab, daneben eine kleine Menge farbloser, seideglänzender Nadeln, welche, auf dem Tonteller abgesaugt, bei 39° schmolzen. In salzsaurer Lösung gaben sie mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid die Methylenblau-Reaktion. — Da die Base wegen ihrer Oxydierbarkeit nicht leicht analysenrein zu erhalten war, so wurde sie durch Kochen mit Eisessig in das Acetylderivat übergeführt. Dieses wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren aus heißem Wasser in glänzenden Nadeln und Blättchen erhalten. Schmp. 130°.



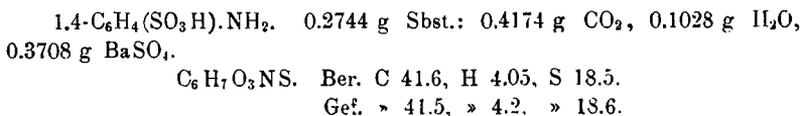
Die nach dem Ausschütteln mit Benzol zurückbleibende Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und aufgeköcht, wobei Schwefeldioxyd entwich und Schwefel ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und die Lösung eingedampft. Beim Erkalten schied sich die Sulfanilsäure in Blättchen ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt wurden.



2. 20 g Methyl-Orange wurden in einer Porzellanschale mit so viel rauchender Jodwasserstoffsäure vermischet, daß sich der Brei noch gut rühren ließ, darauf unter Rührung zum Kochen erhitzt. Nach einigen Minuten wurde er dünnflüssig, und die Spaltung schien beendet. Nun wurde wäßrige, schwefelige Säure bis zur Entfärbung zugesetzt. Schon in der Lösung ließ sich die Anwesenheit von *N*-Dimethyl-*p*-phenylen-diamin durch die Methylenblau-Reaktion nachweisen. Die Lösung wurde nun mit Ätznatron alkalisch gemacht und weiter verarbeitet wie unter 1. Das Acetylderivat der Base wurde in Blättchen vom Schmp. 130° erhalten.



Die nach dem Ausschütteln der Base mit Benzol bleibende Flüssigkeit lieferte die Sulfanilsäure in farblosen Blättchen.



Diphenylamin-Orange, $\text{SO}_3\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.
Spaltungsprodukte: Sulfanilsäure und *p*-Amino-diphenylamin.

1. Die Spaltung mit Hydrosulfit verlief ähnlich wie bei Methylorange; das *p*-Amino-diphenylamin schied sich aber beim Abkühlen der filtrierten Flüssigkeit in feinen, seideglänzenden Nadeln ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein waren. Schmp. 66° .

$\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. 0.2410 g Sbst.: 0.6928 g CO_2 , 0.1424 g H_2O .
 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Ber. C 78.2, H 6.5.
Gef. » 78.4, » 6.6.

Aus der angesäuerten Mutterlauge wurde die Sulfanilsäure in glänzenden Blättchen erhalten.

$1.4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{NH}_2$. 0.2445 g Sbst.: 0.3721 g CO_2 , 0.0919 g H_2O ,
0.3286 g BaSO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}$. Ber. C 41.6, H 4.05, S 18.5.
Gef. » 41.5, » 4.2, » 18.5.

2. Die Spaltung durch Jodwasserstoff ließ sich in wäßriger Lösung nicht durchführen, da sich eine violettbraune, grünlich schillernde Masse bildete, die in den meisten Lösungsmitteln unlöslich war. Vermutlich hatte das bei der Reduktion frei werdende Jod auf das Amino-diphenylamin oxydierend gewirkt und indulinartige Produkte gebildet. Dagegen gelang die Spaltung glatt in alkoholischer Lösung.

20 g Farbstoff wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst und am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, darauf etwas mehr als die berechnete Menge rauchende Jodwasserstoffsäure in kleinen Anteilen zugesetzt. Die anfangs rotgelbe Lösung wurde zunächst durch die frei werdende Farbsäure tiefrot gefärbt, nahm aber nach etwa 10 Minuten durch das frei werdende Jod die Farbe der Jodtinktur an. Nun wurde wäßrige, schweflige Säure bis zur Entfärbung zugesetzt, der Alkohol abdestilliert und die Lösung durch Natron neutralisiert. Beim Erkalten krystallisierte *p*-Amino-diphenylamin in seideglänzenden Nadeln und wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten. Schmp. 66° .

$\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. 0.2090 g Sbst.: 0.6005 g CO_2 , 0.1224 g H_2O .
 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Ber. C 78.2, H 6.5.
Gef. » 78.4, » 6.5.

Aus der von der Base befreiten Lösung konnte die Sulfanilsäure leicht rein gewonnen werden.

$1.4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{NH}_2$. 0.2374 g Sbst.: 0.3614 g CO_2 , 0.0888 g H_2O ,
0.3186 g BaSO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}$. Ber. C 41.6, H 4.05, S 18.5.
Gef. » 41.5, » 4.2, » 18.4.

Metanilgelb, $\text{SO}_2\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Es ist isomer mit Diphenylamin-Orange, von dem es sich nur durch die Stellung der Sulfogruppe unterscheidet. Spaltungsprodukte: Metanilsäure und *p*-Amino-diphenylamin.

1. Die Spaltung durch Hydrosulfit und die Gewinnung des Amino-diphenylamins verlief ebenso wie im vorigen Fall. Dabei wurde noch die Erfahrung gemacht, daß die Base sich verhältnismäßig rein erhalten läßt, wenn sie bald nach ihrer Abscheidung umkrystallisiert wird; wenn aber nach längerem Stehen sich das Rohprodukt teilweise in eine violettschwarze Masse umgewandelt hatte, ließ es sich nur schwer und unter großen Verlusten reinigen; öfteres Kochen mit Tierkohle war dann das einzige Mittel. — Die reine Base schmolz wieder bei 66° .

$\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. 0.2229 g Sbst. : 0.6395 g CO_2 , 0.1336 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Ber. C 78.2, H 6.5.

Gef. \gg 78.25, \gg 6.7.

Die Metanilsäure ist in Wasser bedeutend löslicher als die isomere Sulfanilsäure. Deshalb wurde das Filtrat vom Amino-diphenylamin mit Salzsäure abgeraucht, wobei eine grüne Salzmasse zurückblieb, die zum größten Teil aus Kochsalz bestand. Sie wurde mit rauchender Salzsäure ausgekocht, filtriert und die salzsaure Lösung wieder zur Trockne verdampft. Der Rückstand bestand jetzt hauptsächlich aus Metanilsäure; diese wurde durch Umkrystallisieren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle in farblosen, seidenglänzenden Nadeln erhalten. Zur Analyse wurde sie bei 120° getrocknet.

$1.3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{NH}_2$. 0.2678 g Sbst.: 0.4088 g CO_2 , 0.0972 g H_2O , 0.3610 g BaSO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}$. Ber. C 41.6, H 4.05, S 18.5.

Gef. \gg 41.5, \gg 4.05, \gg 18.45.

2. Die Spaltung mit Jodwasserstoff wurde in alkoholischer Lösung ausgeführt wie bei dem Diphenylamin-Orange, wobei auch die Erscheinungen dieselben waren. Das *p*-Amino-diphenylamin wurde in farblosen, bei 66° schmelzenden Nadeln erhalten.

$\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. 0.1231 g Sbst.: 0.3537 g CO_2 , 0.0725 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Ber. C 78.2, H 6.5.

Gef. \gg 78.4, \gg 6.6.

Die Gewinnung und Reinigung der Metanilsäure geschah wie bei der Hydrosulfitsspaltung.

$1.3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{NH}_2$. 0.2383 g Sbst.: 0.2623 g CO_2 , 0.0908 g H_2O , 0.3197 g BaSO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}$. Ber. C 41.6, H 4.05, S 18.5.

Gef. \gg 41.5, \gg 4.3, \gg 18.4.

Kongorot, $C_6H_4.N:N.C_{10}H_5(SO_3Na).NH_2$, Spaltungsprodukte:
 $C_6H_4.N:N.C_{10}H_5(SO_3Na).NH_2$: Benzidin und 1.2-Diamino-naphthalin-4-sulfosäure.

1. Spaltung durch Hydrosulfit. Beim Erkalten der entfärbten Lösung krystallisierte das schwerlösliche Benzidin fast vollständig aus. Umkrystallisieren aus heißem Wasser führte nicht zu einem reinen Produkt; dagegen gelang die Reinigung über das schwerlösliche Sulfat. Die daraus wieder abgeschiedene Base bildete schwach gelbliche Blättchen vom Schmp. 122°.

$NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$. 0.2245 g Sbst.: 0.6460 g CO_2 , 0.1325 g H_2O .

$C_{12}H_{12}N_2$. Ber. C 78.2, H 6.5.

Gef. » 78.5, » 6.6.

Das Filtrat vom Benzidin wurde eingedampft und mit Schwefelsäure stark angesäuert, worauf die 1.2-Diamino-naphthalin-4-sulfosäure in kleinen, grauen Nadeln ausfiel, so daß die Flüssigkeit zu einem Brei erstarrte¹⁾. Die Säure wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus mit Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser gereinigt; die Farbe war aber rötlich-grau.

$C_{10}H_5(SO_3H)(NH_2)_2$. 0.2515 g Sbst.: 0.4660 g CO_2 , 0.0952 g H_2O , 0.2458 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{10}O_3N_2S$. Ber. C 50.4, H 4.2, S 13.5.

Gef. » 50.5, » 4.2, » 13.4.

Die Säure ist in Wasser sehr schwer löslich; in alkalischer Lösung zersetzt sie sich leicht unter Braunfärbung.

2. 20 g Farbstoff wurden mit dem Anderthalbfachen der berechneten Menge konz. Jodwasserstoffsäure unter guter Rührung erhitzt. Die anfangs ziemlich dickflüssige Masse wurde allmählich dünner; nach Beendigung der Reduktion wurde wäßrige, schweflige Säure bis zur Entfärbung zugefügt, darauf das Benzidin durch Natron ausgefällt. Es wurde diesmal durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser rein erhalten, ohne es erst in das Sulfat überzuführen. Schmp. 122°.

$NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$. 0.2765 g Sbst.: 0.7948 g CO_2 , 0.1603 g H_2O .

$C_{12}H_{12}N_2$. Ber. C 78.2, H 6.5.

Gef. » 78.4, » 6.5.

Das Filtrat vom Benzidin wurde verarbeitet wie oben.

$C_{10}H_5(SO_3H)(NH_2)_2$. 0.2693 g Sbst.: 0.4974 g CO_2 , 0.1002 g H_2O , 0.2644 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{10}O_3N_2S$. Ber. C 50.4, H 4.2, S 13.5.

Gef. » 50.4, » 4.1, » 13.5.

¹⁾ Wie P. Friedländer und W. H. Kielbasinski feststellten (B. 29, 1978 [1896]), hat die 1.2.4-Säure keine basischen Eigenschaften, was nach ihren Beobachtungen auch für andere Amino-naphthalin-sulfosäuren gilt, welche NH_2 -Gruppen und eine Sulfogruppe in demselben Benzolkern enthalten.

Naphthylenrot, $C_{10}H_6(N:N.C_{10}H_5(SO_3Na).NH_2)_2$, aus 1 Mol. diazotiertem 1.5-Diamino-naphthalin und 2 Mol. Naphthionsäure. Spaltungsprodukte: 1.5-Diamino-naphthalin und 1.2-Diamino-naphthalin-4-sulfosäure.

1) Die mit Natriumhydrosulfit reduzierte Flüssigkeit wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und das 1.5-Diamino-naphthalin mit Äther ausgeschüttelt. Da die nach dem Abdestillieren zurückbleibende Base sehr unrein war, wurde sie sublimiert und darauf aus Wasser umkrystallisiert. Sie bildete hell-rötliche Nadeln vom Schmp. 189.5° .

$1.5-C_{10}H_6(NH_2)_2$. 0.3072 g Sbst.: 0.8569 g CO_2 , 0.1770 g H_2O .

$C_{10}H_{10}N_2$. Ber. C 76.0, H 6.3.

Gef. » 76.1, » 6.45.

Die beim Umkrystallisieren in Lösung bleibenden Reste der Base wurden durch Schwefelsäure als schwerlösliches Sulfat ausgefällt. Es bildete feine, graue Nadeln und wurde nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert.

$C_{10}H_{10}N_2, H_2SO_4$. 0.2243 g Sbst.: 0.2049 g $BaSO_4$.

Ber. H_2SO_4 38.3. Gef. H_2SO_4 38.4.

Aus dem Filtrat vom Diamino-naphthalin wurde die 1.2-Diamino-naphthalin-4-sulfosäure ebenso gewonnen wie aus dem Kongorot.

$C_{10}H_5(SO_3H)(NH_2)_2$. 0.2616 g Sbst.: 0.4834 g CO_2 , 0.1037 g H_2O , 0.2563 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{10}O_3N_2S$. Ber. C 50.4, H 4.2, S 13.5.

Gef. » 50.4, » 4.4, » 13.5.

2. Die Spaltung mit Jodwasserstoff verlief wie bei dem Kongorot. Aus der durch schweflige Säure entfärbten Lösung wurde durch Natronlauge ein Niederschlag von 1.5-Naphthylendiamin gefällt, der durch Einengen der Lösung noch vermehrt wurde. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser schoß die Base in etwas rötlich gefärbten, bei 189.5° schmelzenden Nadeln an.

$1.5-C_{10}H_6(NH_2)_2$. 0.2470 g Sbst.: 0.6868 g CO_2 , 0.1432 g H_2O .

$C_{10}H_{10}N_2$. Ber. C 76.0, H 6.3.

Gef. » 75.8, » 6.4.

Die Darstellung und Reinigung der 1.2-Diamino-naphthalin-4-sulfosäure erfolgte wie oben.

$C_{10}H_5(SO_3H)(NH_2)_2$. 0.3651 g Sbst.: 0.6746 g CO_2 , 0.1434 g H_2O , 0.3593 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{10}O_3N_2S$. Ber. C 50.4, H 4.2, S 13.5.

Gef. » 50.4, » 4.4, » 13.5.