

*β-Apo-4-carotinal-semicarbazon.*

50 mg *β-Apo-4-carotinal* werden in 5 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gelöst. Dazu fügte man die Lösung von 150 mg freiem Semicarbazid in 5 cm<sup>3</sup> Äthanol (bereitet durch Auflösen von 225 mg Semicarbazidhydrochlorid in einigen Tropfen Wasser, Zusetzen einer Lösung von 280 mg krystallwasserhaltigem Natriumacetat in 4 cm<sup>3</sup> Äthanol und Abfiltrieren von ausgeschiedenem Kochsalz). Schon nach wenigen Minuten scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch ein Niederschlag ab. Zur Vervollständigung des Umsatzes wird die Mischung eine halbe Stunde auf dem Wasserbad unter Einleiten von Stickstoff erwärmt, sodann im Eisschrank abkühlen gelassen, das ausgefallene Semicarbazon abgenutscht, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkrystallisiert.

Karminrotes Krystallpulver. Smp. 217<sup>0</sup> unter Zersetzung (Sintern ab 214<sup>0</sup>). Absorptionsspektren siehe Einleitung.

C <sub>28</sub> H <sub>37</sub> ON <sub>3</sub>	Ber. C 76,58	H 9,18%
	Gef. „ 76,59	„ 9,10%

*pseudo-α-Carotin.*

Die Adsorptionszone VI<sup>1)</sup> gab nach mehrfacher Adsorption einen Farbstoff, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 169—170<sup>0</sup> schmolz.

Absorptionsspektren in CS <sub>2</sub>	511	479 mμ
	in Alkohol	480
C <sub>40</sub> H <sub>56</sub>	Ber. C 89,48	H 10,52%
	Gef. „ 89,19	„ 10,42%

Chemisches Institut der Universität, Zürich.

**133. Zur Kenntnis der 1-Amino-2-methyl-naphtalin-4-sulfosäure**

von Hans Eduard Fierz-David und Emil Mannhart.

(20. VIII. 37.)

2-Methyl-1-amino-naphtalin (2-Methyl-1-naphtylamin) ist seit langer Zeit bekannt und Derivate davon sind in verschiedenen Arbeiten beschrieben worden. Seit einigen Jahren wird nun 2-Methyl-naphtalin billig angeboten, und es schien interessant, einige Azofarbstoffe aus diesem Ausgangsmaterial herzustellen und deren Eigenschaften zu studieren. Wir wählten die leicht zugängliche, noch nicht beschriebene 2-Methyl-naphtionsäure als Azokomponente und stellten daraus einige Monoazofarbstoffe dar, die wir mit den nicht

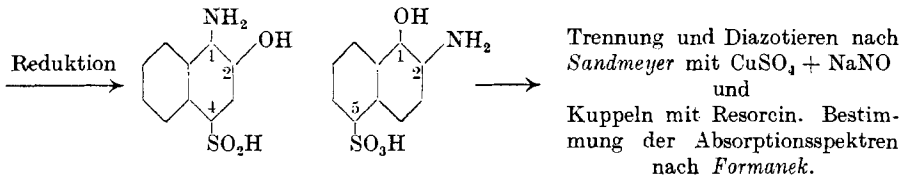
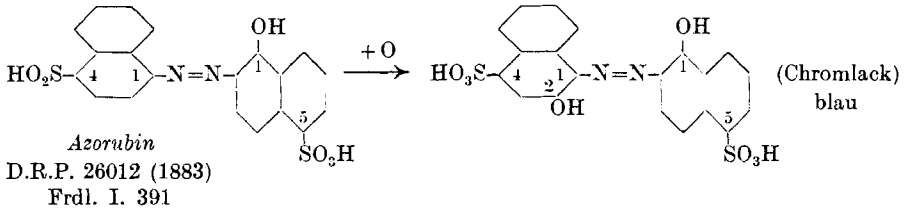
<sup>1)</sup> Helv. **20**, 688 (1937).

methylierten Farbstoffen (Naphtionsäure-azo-farbstoffen) verglichen haben. Man gewinnt die Methyl-naphtionsäure am besten nach dem sogenannten „Backverfahren“, welches z. B. von *Wilhelm Huber*<sup>1)</sup> beschrieben und ausgearbeitet wurde. Die Ausbeuten an Methyl-naphtionsäure sind ausgezeichnet, und die Diazotierung erfolgt nach den gleichen Methoden wie bei dem nicht methylierten Produkte. Die aus diesem neuen Zwischenprodukte erhaltenen Monoazofarbstoffe zeichnen sich durch eine etwas gelbere Nuance als jene der Naphtionsäure-farbstoffe aus, so dass also eine Farbaufhellung zu konstatieren ist. Die Farbstoffe egalisieren besser als die nicht methylierten Produkte, und die Lichtechtheit ist in den meisten Fällen etwas gesteigert. In dieser Hinsicht besteht also kein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Farbstofftypen, dagegen wurde gefunden, dass die Derivate der Methyl-naphtionsäure gegenüber Chromsäure, im Gegensatz zu den aus Naphtionsäure erhaltenen Farbstoffen, vollkommen beständig sind. Sie sind, wie der technische Ausdruck lautet, „chromecht“. Dieses interessante Verhalten veranlasste uns, eine Untersuchung, die seinerzeit *Rosenhauer*<sup>2)</sup> ausgeführt hat, nachzuprüfen, um so mehr, als *Rosenhauer* eine weitere Mitteilung in Aussicht gestellt hatte, die aber leider unterblieben war. Nach der Ansicht *Rosenhauer's* bilden sich bei der Oxydation von bestimmten Naphtionsäure-azo-farbstoffen mit Chromsäure die Chromlacke der entsprechenden o,o-Dioxy-azofarbstoffe, aber die Belege *Rosenhauer's* schienen uns der Ergänzung bedürftig, weil *Rosenhauer* in seiner Mitteilung keinen strengen Beweis der Konstitution der erhaltenen Farbstoffe gebracht hatte. Er stützte sich lediglich auf die beobachteten Absorptionsspektren, die im vorliegenden Falle recht unscharf und nicht charakteristisch sind. Es war denkbar, dass bei der Oxydation von gewissen Naphtionsäure-farbstoffen, und analoger Verbindungen auch Naphthazin-farbstoffe gebildet würden, weil nämlich die Chromlacke, die bei der Oxydation der Naphtionsäure-farbstoffe erhalten werden, wenig echt und auch röter in der Nuance sind. Bevor man einen einwandfreien Beweis in Händen hatte, dass tatsächlich o,o-Dioxy-farbstoffe gebildet werden, war die Bildung von Azinfarbstoffen nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen. Wir haben daher versucht, die Chromlacke in reiner Form zu isolieren und diese durch reduktive Spaltung in die entsprechenden Aminonaphtolsulfosäure zu verwandeln. Dies ist einwandfrei gelungen. Die reinen Sulfosäuren wurden diazotiert und mit Resorcin gekuppelt, worauf die erhaltenen Azofarbstoffe spektroskopisch identifiziert wurden. Als Vergleichsfarbstoffe wurden aus den auf anderem Wege erhaltenen Aminonaphtolsulfosäuren die Resorcin-farbstoffe hergestellt und mit dem

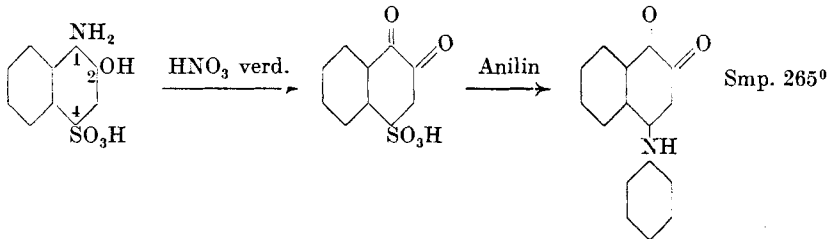
<sup>1)</sup> Helv. 15, 1372 (1932) und Diss. Zürich, 1932.

<sup>2)</sup> B. 57, 2717 (1929).

Vierordt'schen Doppelspalt (*Zeiss-Löwe*) untersucht. Sie waren identisch. Untenstehende Formeln erläutern die Arbeitsweise.



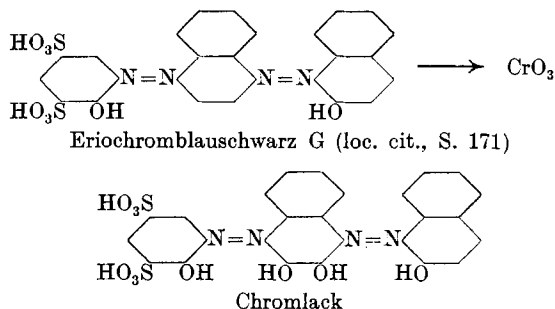
Die Trennung der beiden isomeren Aminonaphtolsulfosäuren, nämlich 1,2,4- und 2,1,5-, gelingt, wie im Versuchsteile angegeben ist, ohne Schwierigkeit. Um ganz sicher zu sein, dass tatsächlich die Aminonaphtolsulfosäure 1,2,4 vorliege, haben wir diese nach bekannten Methoden in das 1,2-Naphtochinon-4-anilid übergeführt und mit einem Präparate verglichen, das aus reiner 1,2-Naphtochinon-4-sulfosäure erhalten wurde. Sie waren identisch.



Damit ist einwandfrei bewiesen, dass bei der Oxydation von gewissen Azofarbstoffen mit Chromsäure tatsächlich o,o-Dioxy-azofarbstoffe gebildet werden und dass die Angaben *Rosenhauer's* der Nachprüfung standhalten. Damit ist auch eine Erklärung gegeben, warum die Azofarbstoffe aus Methyl-naphtionsäure „chromecht“ sind. Ferner ist gezeigt worden, dass jene Azofarbstoffe, die man auch als „abnorme“ Chromazofarbstoffe bezeichnet hat<sup>1)</sup>, tatsächlich richtige o,o-Dioxy-azofarbstoffe, resp. deren Chromkomplexe geben. Allerdings ist hierzu zu bemerken, dass die Oxydation nicht einheitlich verläuft (schätzungsweise zu 70%) und dass die bei diesem oxydativen Eingriff entstehenden Nebenprodukte die ungenügende Walkechtheit und die wenig interessante Nuance dieser

<sup>1)</sup> *Fierz*, Künstliche Organische Farbstoffe, S. 171.

Farbstoffe erklären. Ob sich bei dem Eriochromblauschwarz G von *Richard* (Geigy) bei der Oxydation auf der Faser ein Chromkomplex bildet, der zwei Chromatome enthält, kann vielleicht vermutet werden, weil dieser Farbstoff sich durch sehr gute Echtheiten auszeichnet:



### Experimenteller Teil.

#### 1. Nitrierung des 2-Methyl-naphtalins<sup>1)</sup>.

142 g 2-Methyl-naphtalin  
 220 g Eisessig  
 58 g Salpetersäure (d = 1,52)

In einem Dreihalskolben löst man 142 g Methyl-naphtalin in 220 g Eisessig. Unter kräftigem Rühren und bei guter Eiskühlung werden mit Hilfe eines Tropftrichters 58 g rauchende Salpetersäure so rasch zugetropft, dass die Temperatur zwischen 0 und 5° bleibt. Nun rührt man noch eine Stunde bei Zimmertemperatur und lässt darauf innert vier bis fünf Stunden die Temperatur auf 80° ansteigen. Das Reaktionsprodukt wird in ein Becherglas gegossen und über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Es scheidet sich ein hellgelber Niederschlag aus, von welchem man absaugt. Das Filtrat wird mit Eis versetzt und die nun entstandene Fällung ebenfalls abgenutscht. Im Filtrat erscheint ein gelbbraun gefärbtes Öl, das aus den isomeren Nitrokörpern besteht. Das 1-Nitro-2-methyl-naphtalin wird mit wenig Sodalösung und Wasser gewaschen und einmal aus wenig Alkohol (etwa die anderthalbfache Menge des Gewichtes an Nitrokörper) umkrystallisiert.

Hellgelbe Nadeln oder Prismen, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, wird beim Stehen am Licht mit der Zeit braun.

Smp.: 80—81°  
 Sdp.: 185—186° (18 mm)  
 Ausbeute: 115 g entspr. 60% der Theorie.

#### Nitrierung ohne Lösungsmittel.

142 g 2-Methyl-naphtalin  
 100 cm<sup>3</sup> Salpetersäure, 60-proz.

<sup>1)</sup> Siehe auch: B. 17, 893 (1884) und A. 402, 31 (1914).

142 g 2-Methyl-naphtalin werden auf dem Wasserbad in einem Dreihalskolben geschmolzen und auf 70° erwärmt. Darauf stellt man die Heizung ab und lässt unter starkem Rühren 100 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salpetersäure ebenso rasch eintropfen, dass die Temperatur durch die Reaktionswärme stets zwischen 70 und 75° bleibt. Die Dauer des Säure-Eintropfens beträgt etwa eine halbe Stunde. Man heizt nun wieder und lässt das Ganze noch sechs Stunden bei der angegebenen Temperatur ausreagieren. Nach dem Erkalten erstarrt das nitrierte Methyl-naphtalin am Boden des Gefässes zu einem halbfesten Kuchen. Es wird dreimal in je 1 Liter Wasser umgeschmolzen, und das letzte Wasser wird möglichst vollständig abgegossen; am besten filtriert man durch ein Tuch. Das säurefrei gewaschene Nitro-methyl-naphtalin wird nun in 150 cm<sup>3</sup> gewöhnlichem Alkohol durch Erhitzen auf dem Wasserbad aufgelöst. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Teil des 1-Nitro-2-methyl-naphtalins in Nadeln ab. Aus der öligen Mutterlauge lässt sich durch starkes Kühlen mit Kältemischung noch weiteres 1-Nitro-2-methyl-naphtalin gewinnen. Das so entstandene Produkt wird im Vakuum über Nacht bei 50° getrocknet.

Smp.: 81° (einmal aus Alkohol).

Ausbeute: 110 bis 115 g, entsprechend 60% der Theorie.

## 2. Reduktion des 1-Nitro-2-methyl-naphtalins zum 1-Amino-2-methyl-naphtalin.

### a) Neutrale Reduktion mit Eisen (nach *Béchamp*)<sup>1)</sup>.

250 g	Eisen
125 cm <sup>3</sup>	Wasser
187 g	1-Nitro-2-methyl-naphtalin
10 g	konz. Salzsäure

Als Reduktionsmittel eignet sich nur das sogenannte *Béchamp-Eisen*<sup>1)</sup>, welches man vor der Ausführung der Reaktion noch durch ein feines Sieb passieren lässt. Es ist ferner sehr vorteilhaft für die Reaktion, Kupfer als Kontaksubstanz zu verwenden. Am besten wird die Reduktion hierzu einfach in einem kleinen Kupferkessel ausgeführt. Zieht man Glas als Reaktionsgefäss vor, so kann man auch dem Eisen etwas Kupferpulver zufügen.

Ein Kupferkessel wird mit einem Rührer versehen, welcher so beschaffen sein soll, dass beim Rühren stets die ganze Reaktionsmasse erfasst wird. In diesen Becher gibt man nun 250 g Eisen, 125 cm<sup>3</sup> Wasser und 10 g konz. Salzsäure zum Anätzen des Eisens. Es entsteht ein ziemlich dicker Brei. Man erhitzt mit Ölbad auf 50° und trägt unter Rühren langsam 187 g Nitro-methyl-naphtalin ein. Das verdampfende Wasser wird von Zeit zu Zeit ersetzt, so dass das Reaktionsgemisch stets leicht beweglich bleibt. Sobald das

<sup>1)</sup> Über *Béchamp-Eisen* siehe *H. E. Fierz-David*, Grundlegende Operationen, S. 66.

Eintragen beendet ist, verschliesst man das Gefäss und setzt einen Rückflusskühler auf. Die Temperatur wird innert zwei Stunden auf 70 bis 75° erhöht und die Reaktion während zwölf Stunden bei dieser Temperatur zu Ende gehen gelassen. Darauf macht man mit Soda schwach alkalisch und erhitzt das Ölbad auf 120°, sodass das Wasser abdestillieren kann. Das so getrocknete Gemisch wird nun (immer noch im Reaktionsgefäss) mit genügend Benzol gut verrührt und von den Eisenrückständen abfiltriert. Um eine klare Lösung zu erhalten, muss man zweimal filtrieren. Die Lösung des Amino-methyl-naphtalins wird mit etwas Kaliumcarbonat entwässert und das Amin durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas als Chlorhydrat ausgefällt. Man saugt ab, wäscht mit wenig Benzol nach und zersetzt das Chlorhydrat mit 100 cm<sup>3</sup> 35-proz. Natronlauge bei Wasserbadtemperatur. Aus der Lauge wird das Methyl-naphtylamin wieder in Benzol oder Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels wird es durch Vakuumdestillation gereinigt. Die Hauptmenge destilliert bei 165° und 12 mm als schwach braunrot gefärbtes Öl. Die Prüfung des nach *Béchamp* reduzierten, durch Destillation gereinigten 1-Amino-2-methyl-naphtalins auf Chlor ergibt ein negatives Resultat.

Smp.: 31° (einmal aus Äther)

Sdp.: 165° (12 mm)

Ausbeute: 115 g, entsprechend 74% der Theorie.

b) Saure Reduktion mit Zinn(II)chlorid-Salzsäure in Eisessig<sup>1)</sup>.

250 g Zinn(II)chlorid (SnCl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O)

375 g Eisessig

50 g 1-Nitro-2-methyl-naphtalin

250 g krystallisiertes Zinn(II)chlorid werden fein gepulvert, in 375 g Eisessig verteilt und unter Kühlung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Reines Zinn(II)chlorid geht vollständig in Lösung, welche ein schwach milchiges Aussehen hat. Die Zeit, welche diese Auflösung in Anspruch nimmt, dauert mehrere Stunden, und die Operation lässt sich am vorteilhaftesten über Nacht durchführen. Das so entstandene Produkt ist ein vorzügliches Reduktionsmittel und eignet sich besonders für wärmeempfindliche Stoffe. In einer gut verschlossenen Flasche lässt es sich bei nicht allzu hoher Temperatur längere Zeit aufbewahren.

50 g 1-Nitro-2-methyl-naphtalin werden in einem Rundkolben mit Steigrohr in kleinen Portionen zu dem oben beschriebenen-Produkt gegeben. Durch die Reaktion wird die Lösung ziemlich warm. Hat die Wärmeentwicklung aufgehört, so erwärmt man weitere sechs Stunden auf dem Wasserbad. Das Amino-methyl-naphtalin scheidet

<sup>1)</sup> S. a. B. 57, 555 (1929).

sich in hellgrauen sandigen Krystallen als Zinn(IV)chlorid-doppelsalz  $(\text{CH}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SnCl}_6$  ab. Nach dem Erkalten kann man abfiltrieren und mit Äther den Eisessig auswaschen. Das Filtrat enthält den nicht reduzierten Nitrokörper, den man durch Verdünnen mit Wasser zurückgewinnen kann. Wenn man das Amin nach dem üblichen Verfahren durch Kochen mit konzentrierter Natronlauge freisetzt, so geht immer ein grosser Teil davon durch Verharzung verloren. Daher ist es besser, man überschichtet 250 g konz. Natronlauge (35-proz.) und 250 cm<sup>3</sup> Wasser im Scheidetrichter mit Äther und setzt das Amin in kleinen Portionen frei, wobei das Verharzen durch die sofortige Auflösung im Äther vermieden wird. Der Äther wird nach dem Trocknen mit Pottasche oder calcinierter Soda abgedampft und das Amino-methyl-naphtalin durch Destillieren im Vakuum gereinigt. Die Destillation muss wegen des starken Schäumens ziemlich langsam erfolgen. Das Destillat ist ein beinahe farbloses Öl und erstarrt beim Kühlen oder Impfen zu nadelförmigen Krystallen. Die Prüfung auf Chlorgehalt zeigt schwach positives Ergebnis.

Ausbeute: 28 g, entsprechend 67% der Theorie (ohne Berücksichtigung des zurückgewonnenen Nitrokörpers).

Übrige Daten wie unter a).

Es wurde ein Ansatz ausgeführt, bei dem von Anfang an bei Wasserbadtemperatur gearbeitet wurde. Die Zeit zum Ausreagieren wurde auf zwölf Stunden verlängert. Im übrigen wurden genau dieselben Versuchsbedingungen innegehalten wie oben. Aus dem Destillat krystallisierte in kurzer Zeit eine geringe Menge eines Körpers aus, der sich nach dem Schmelzpunkt als 1-Amino-2-methyl-4-chlornaphtalin identifizieren liess<sup>1</sup>).

c) Alkalische Reduktion mit Zinkstaub und  
Natronlauge.

15 g Natriumhydroxyd  
50 cm<sup>3</sup> Wasser  
15 cm<sup>3</sup> Alkohol  
18 g 1-Nitro-2-methyl-naphtalin

Die Reduktion wurde ausgeführt nach der Vorschrift von *Gattermann*<sup>2</sup>). Das Natriumhydroxyd wird in Wasser gelöst und darauf der Alkohol und das Nitro-methyl-naphtalin zugegeben. Bei Wasserbadtemperatur wird unter Rühren der Zinkstaub (40 g) in kleinen Portionen eingetragen. Nach dem Eintragen des Zinks wird noch etwas Alkohol zugesetzt und in heissem Zustand abgesaugt. Es tritt keine Krystallisation ein. Der Alkohol wird abdestilliert und die Lösung mit Äther extrahiert. Aus dem Äther lassen sich durch Einleiten von Salzsäuregas 5 bis 10 g 1-Amino-

<sup>1</sup>) S. a. J. pr. [2] 63, 352 (1909) und R. 25, 365 (1907) und a. v. a. O. Literat. Diss. *Mannhart*, E.T.H. (1937).

<sup>2</sup>) *Gattermann*, Die Praxis des organischen Chemikers, 33. Aufl., S. 177.

2-methyl-naphtalin als Chlorhydrat gewinnen. Abänderung der Versuchsbedingungen, z. B. Verwendung von Xylol als Lösungsmittel, Arbeiten bei Zimmertemperatur ohne jedes Erwärmen ergaben stets mehr oder weniger grosse Mengen von Amino-methyl-naphtalin neben unverändertem Ausgangsprodukt. Hydrazo-methyl-naphtalin konnte in keinem Falle festgestellt werden.

d) Acetylderivat des 1-Amino-2-methyl-naphtalins.

5 g 1-Amino-2-methyl-naphtalin  
3,5 g Essigsäure-anhydrid  
20 g Benzol

Die Darstellung erfolgt nach *Kaufmann*<sup>1)</sup> und *Meyer*<sup>2)</sup>. In einem Rundkölbchen mit eingeschliffenem Steigrohr wird das Amin in Benzol gelöst und das Essigsäure-anhydrid langsam zugegeben. Unter Erwärmen scheidet sich ziemlich rasch ein weisser Niederschlag ab. Es wird noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad weitererwärmt. Das Ganze erstarrt nach dem Erkalten langsam zu einem festen Krystallbrei. Es wird abgesaugt und mit ganz wenig Eisessig nachgewaschen. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt das 1-Acetylamino-2-methyl-naphtalin den richtigen Schmelzpunkt von 188°.

3. Sulfurierung des 1-Amino-2-methyl-naphtalins in Parastellung  
(Backprozess).

102 g Schwefelsäure, chem. rein (d = 1,84)  
100 cm<sup>3</sup> Wasser  
157 g 1-Amino-2-methyl-naphtalin, frisch destilliert.

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter wird genau 1 Mol 50-proz. Schwefelsäure auf 110—120° erwärmt (Ölbad). Das Amino-methyl-naphtalin wird auf dem Wasserbad geschmolzen und in den Tropftrichter gegeben. Darauf kann man mit dem Zutropfen desamins beginnen. Mit jedem Tropfen scheidet sich etwas feste Substanz aus, die sich aber sofort wieder lösen soll. Sollte dies nicht mehr der Fall sein, so verlangsamt man die Eintropfgeschwindigkeit und geht mit der Temperatur etwas höher, keinesfalls aber über 140°. Wenn sich auch so noch keine ganz klare Lösung herstellen lässt, gibt man noch etwas heisses Wasser zu. Es entsteht eine Lösung von schwach roter Färbung. Ist alles Amin eingetragen, so giesst man die Lösung in einen Weithalsrundkolben, verschliesst diesen mit einem Gummistopfen, evakuiert vorsichtig und trocknet im Vakuum während 24 Stunden bei 120°. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt herausgekratzt und sehr fein gepulvert. Man erhält in fast theoretischer Ausbeute ein annähernd weisses, krystallisiertes, wasserfreies saures Sulfat.

Ausbeute: 254 g, entsprechend 99,6% der Theorie.

<sup>1)</sup> B. 42, 4380 (1909).

<sup>2)</sup> Meyer, Konstitution und Nachweis org. Verbindungen, S. 513.



Das saure Sulfat wird in dem von *Huber*<sup>1)</sup> beschriebenen Apparat zwölf Stunden im Vakuum bei 180° gebacken. Die Dauer des Aufheizens betrage zwei bis drei Stunden. Es entsteht ein hellgraues Produkt, ganz wenig zusammengebacken, leicht löslich in Soda und Ammoniak. Die so erhaltene Säure wird in zwei Liter Wasser und so viel konz. Ammoniak oder fester Soda gelöst, dass schwach alkalische Reaktion eintritt (etwas mehr als die zur Neutralisation notwendige Menge). Zur Entfernung von ätherlöslichen Verunreinigungen wird nun zuerst mit 400 cm<sup>3</sup> und darauf mit 200 cm<sup>3</sup> Äther durchgeschüttelt. Nun wird die Lösung des Natriumsalzes der 1-Amino-2-methyl-naphtalin-4-sulfosäure in ein grosses Becherglas gegeben, welches mit einem guten Rührwerk versehen ist. Man erhitzt zum Sieden und tropft so lange konz. Salzsäure zu, bis eben die ersten Flocken Säure ausfallen. Die Lösung reagiert schwach sauer. Die Salzsäurezufuhr wird abgestellt und die Lösung unter Zugabe von etwas aktiver Kohle noch kurze Zeit weitergekocht. Nun filtriert man möglichst rasch und füllt aus der klaren Lösung, welche nur noch schwach gelblich gefärbt sein soll, die Methyl-naphtionsäure durch Zutropfen von konz. Salzsäure unter mechanischem Rühren in Siedehitze aus. Nach dem Erkalten saugt man ab, wäscht die Säure mit Wasser salzfrei und trocknet bei 60° im Vakuum. In dem Ätherauszug befindet sich eine kleine Menge braun gefärbtes Öl, das zur Hauptsache aus 1-Amino-2-methyl-naphtalin besteht. Die gereinigte 1-Amino-2-methyl-naphtalin-4-sulfosäure ist ein fast reinweisses bis cremefarbiges, lockeres Pulver.

Ausbeute an rohem Backgut (auf Amin berechnet): 227 g, entsprechend 97% der Theorie.

Ausbeute an gereinigter Säure: 219 g, entsprechend 92,5% der Theorie.

Gehalt der gereinigten Säure: 98%.

(Die Gehaltsbestimmung erfolgte nach *Huber* mit n. Nitritlösung. Nicht sulfuriertes Amin liess sich in der gereinigten Säure nur noch in Spuren nachweisen<sup>2)</sup>.)

#### 4. Darstellung von Azofarbstoffen aus diazotierter 1-Amino-2-methyl-naphtalin-4-sulfosäure, gekuppelt mit Naphtolen und Sulfosäuren<sup>3)</sup>.

##### a) Farbstoff mit 2-Naphtol<sup>4)</sup>.

4,8 g	1-Amino-2-methyl-4-sulfosäure	10 g	Eis
20 cm <sup>3</sup>	Natriumnitritlösung, 1-n.	2,9 g	2-Naphtol
10 cm <sup>3</sup>	Sodalösung, 2-n.	3 g	Natronlauge, 30-proz.
5 cm <sup>3</sup>	Wasser	5 g	Soda, wasserfrei
15 cm <sup>3</sup>	Salzsäure, 2-n.	40 cm <sup>3</sup>	Wasser

<sup>1)</sup> E.T.H. Diss. Nr. 668, S. 45, und *Helv.* 15, 1372 (1932).

<sup>2)</sup> *Loc. cit.*

<sup>3)</sup> Für die Darstellung der hier beschriebenen Farbstoffe wurde folgende Literatur benützt: *Fierz*, Grundlegende Operationen; *Fierz*, Künstliche Organische Farbstoffe; *Schultz*, Farbstofftabellen (5. Aufl.); *Colour-Index* (1. Aufl.).

<sup>4)</sup> Siehe auch *Schultz* Nr. 161; entspr. Farbstoff mit Naphtionsäure.

4,8 g 1-Amino-2-methyl-naphtalin-4-sulfosäure werden in 10 cm<sup>3</sup> 2-n. Sodalösung und 10 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, dazu werden 20 cm<sup>3</sup> n. Nitritlösung gegeben, und dieses Gemisch wird bei einer Temperatur von 5° in eine Lösung von 20 cm<sup>3</sup> 2-n. Salzsäure zutropfen gelassen. Es scheidet sich sogleich das zitronengelbe Diazoniumsalz der 1-Amino-2-methyl-naphtalin-4-sulfosäure ab, so dass ein dünner Krystallbrei entsteht. Das Diazoniumsalz kann abgesaugt und gewaschen werden. Es ist dies aber nicht notwendig, wenn man reine Säure als Ausgangsmaterial verwendet.

Daneben wird eine Lösung von 2,9 g 2-Naphtol, 3 g Natronlauge 30-proz., 5 g calcinierter Soda und 40 g Wasser bereitet, welche man zur Abkühlung in Eis stellt. Sobald die Diazotierung beendet ist, giesst man bei etwa 5° Innentemperatur und bei guter Aussenkühlung die Diazoniumsuspension unter gutem Rühren zu der Lösung der Kupplungskomponente und lässt noch etwa eine Stunde unter Kühlung weiterrühren. Darnach erhitzt man zum Sieden. Der entstandene Farbstoff geht teilweise in Lösung. Nun gibt man 20 g Kochsalz zu, lässt erkalten und saugt ab. Nachdem das Wasser möglichst gut abgepresst ist, kann man den Farbstoff bei 100° trocknen: Rotes Pulver, löst sich in Wasser mit scharlachroter Farbe. Lösung in Alkohol rot, in Schwefelsäure rotviolett. Die Ausfärbung auf Wolle (2,5%) ist gelblich rot.

b) Farbstoff mit 1-Naphtol<sup>1</sup>).

Die Darstellung des Farbstoffes erfolgt genau wie unter a) angegeben ist. Dunkelbraunes Pulver, löst sich mit gelbbrauner Farbe in Wasser. Lösung in Alkohol braun, in Schwefelsäure rötlich blau. Ausfärbung auf Wolle: Gelborange bis braunorange.

c) Farbstoff mit R-Säure<sup>2</sup>).

Die nachfolgend beschriebenen Farbstoffe (c bis i) werden alle auf dieselbe Art dargestellt. Die Diazokomponente stellt man her wie unter a) beschrieben. Für die Kupplungskomponente braucht man keine Natronlauge mehr. Man nimmt dazu, wenn die Komponente nicht schon als Natriumsalz vorliegt, die entsprechende Menge Soda mehr. Die Farbstoffe sind teilweise in Wasser sehr leicht löslich, so dass man Schwierigkeiten hat, sie vollständig auszusalzen. Es ist dies besonders bei den unter d), h) und i) genannten Farbstoffen der Fall. Leichter kommt man zum Ziel, wenn man das Aussalzen in saurer Lösung vornimmt. Der Farbstoff aus diazotierter 1-Amino-2-methyl-naphtalin-4-sulfosäure und R-salz stellt ein braunviolettes Pulver dar, das sich in Wasser mit roter Farbe löst. In Alkohol schwer löslich, Lösung in Schwefelsäure rotviolett. Ausfärbung auf Wolle leuchtend rot.

<sup>1</sup>) *Schultz*, Nr. 160.

<sup>2</sup>) *Schultz*, Nr. 168.

d) Farbstoff mit Chromotropsäure<sup>1)</sup>.

Grauviolettes Pulver, löst sich karminrot in Wasser, Lösung in Alkohol violett, in Schwefelsäure blauviolett. Ausfärbung auf Wolle bordeauxrot.

e) Farbstoff mit 1-Naphtol-5-aulfosäure<sup>2)</sup>.

Dunkelrotes Pulver, löst sich karminrot in Wasser. In Alkohol schlecht löslich, in Schwefelsäure rotviolett. Ausfärbung auf Wolle blaustichig rot.

f) Farbstoff mit *Schäffer*-Säure<sup>3)</sup>.

Dunkelrotes Pulver. Lösung in Wasser kräftig rot, in Schwefelsäure karminrot. Ausfärbung auf Wolle rot.

g) Farbstoff mit *Néville-Winther*-Säure<sup>4)</sup>.

Rotes Pulver, Lösung in Wasser scharlachrot, in Schwefelsäure blaustichig rot. Ausfärbung auf Wolle schwach blaustichig rot.

h) Farbstoff mit SS-Säure.

Grauviolettes Pulver. Lösung in Wasser violett, in Schwefelsäure blau. Ausfärbung auf Wolle violett.

i) Farbstoff mit Acetyl-H-Säure.

Die H-Säure wird nach *Fierz*<sup>5)</sup> acetyliert und diese Lösung direkt als Kupplungskomponente verwendet. Als Farbstoff erhält man ein violettes, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver. Lösung in Wasser violett, Lösung in Schwefelsäure kornblumenblau. Ausfärbung in Wolle violett.

k) Farbstoff mit Phenyl-methyl-pyrazolon.

Die Kupplung erfolgt hier in essigsaurer Lösung, was durch Zusatz von Natriumacetat zur Kupplungskomponente erreicht wird. Die Zeit der Reaktion wird deshalb auf einige Stunden ausgedehnt. Der Farbstoff ist ein gelboranges Pulver. Lösung in Wasser gelb, in Alkohol gelb, in Schwefelsäure braunorange. Ausfärbung auf Wolle chromgelb.

l) Farbstoff mit p-Sulfo-phenyl-methyl-pyrazolon.

Wird ebenfalls in essigsaurer Lösung gekuppelt. Gelboranges Pulver. Lösung in Wasser und Alkohol gelb, Lösung in Schwefelsäure braunorange. Ausfärbung auf Wolle chromgelb.

<sup>1)</sup> *Schultz*, Nr. 171.

<sup>3)</sup> *Schultz*, Nr. 166.

<sup>2)</sup> *Schultz*, Nr. 164.

<sup>4)</sup> *Schultz*, Nr. 163.

<sup>5)</sup> A. a. O., S. 122, Grundl. Operationen der Farbenchemie, 3. Aufl.

5. *Nachchromierung des Farbstoffs aus diazotierter Naphtionsäure und 1-Naphtol-5-sulfosäure.*

a) Auf der Faser.

Eine 2½—3-proz. Ausfärbung auf Wolle wird eine halbe Stunde in einem 80—100° warmen Bad behandelt, welches 1% Kaliumbichromat und 1% Essigsäure enthält. Die rote Farbe verwandelt sich allmählich in ein dunkles, ziemlich rotstichiges Marineblau.

Eine ganz ähnliche Farbnuance erhält man, wenn man den Farbstoff aus diazotierter Naphtionsäure und *Néville-Winther-Säure* auf der Faser nachchromiert. (Echtrot V.R.)

Versuche, einen ähnlichen Farbumschlag durch Nachbehandlung von Ausfärbung der unter 4 e) und 4 g) genannten Farbstoffe auf Wolle mit Bichromat und Essigsäure zu erreichen, misslingen immer. Die Ausfärbung wurde nach der Behandlung eine Spur dunkler, sonst trat keine Veränderung ein.

b) In Substanz.

40 g	Farbstoff
2 l	Wasser
15 g	Chromsäure-anhydrid
300 cm <sup>3</sup>	Wasser

40 g Farbstoff werden in 2 Liter Wasser gelöst und auf dem Wasserbad unter gutem mechanischen Rühren auf etwa 80° erwärmt. Bei dieser Temperatur beginnt man eine Lösung zuzutropfen, welche aus 15 g Chromsäure-anhydrid und 300 cm<sup>3</sup> Wasser besteht. Die Dauer des Eintropfens betrage mindestens vierundzwanzig Stunden. Das verdunstende Wasser wird von Zeit zu Zeit ersetzt. Die Farbe der Lösung verändert sich in dieser Zeit langsam von rot über rotviolett nach blauviolett. Nachdem die Chromtrioxydlösung fertig zutropft ist, verdampft man die Farbstofflösung auf dem Wasserbad bis zur Trockene. Es bleibt ein dunkles graublaues Pulver zurück, das sich in Alkohol überhaupt nicht mehr löst und das Wolle in blauen Tönen anfärbt. Wenn die Reaktion nicht zu Ende gegangen ist, was man daran erkennt, dass sich eine Probe der Substanz in Alkohol mit roter Farbe löst, so kann man den unveränderten Farbstoff durch Extrahieren mit Alkohol im *Noll*-Apparat von dem chromierten Produkt abtrennen. Es ist nicht zu empfehlen, die Reaktionslösungen konzentrierter zu wählen oder sonstwie die Oxydation und Chromierung energischer auszuführen, da sonst unter Umständen der gesamte Farbstoff zu einer unansehnlichen braunen Lösung zerstört werden kann.

6. *Reduktion des chromierten Farbstoffes mit Zinn(II)chlorid-Salzsäure.*

40 g	kryst. Zinn(II)chlorid
100 cm <sup>3</sup>	Salzsäure konz.
20 g	Farbstoff

Das Zinn(II)chlorid wird in der Salzsäure gelöst. Von der klaren Lösung verwendet man 50 cm<sup>3</sup> zur Reduktion von 20 g nachchromiertem Farbstoff. Man erwärmt das Reduktionsmittel auf dem Wasserbad und beginnt den Farbstoff in kleinen Portionen einzustreuen. Dabei ist es wichtig, stets gut zu rühren, weil sonst Klumpen von nicht reduziertem Farbstoff entstehen. Das Zugeben des Farbstoffes muss so langsam erfolgen, dass man erst wieder neue Substanz zugibt, wenn sich das Reaktionsgemisch von blau über grün nach braun verfärbt hat. Es gelingt leicht, in zehn bis fünfzehn Minuten 20 g Farbstoff zu reduzieren. Nach einiger Zeit fällt das Reduktionsprodukt als feiner, brauner Niederschlag aus. Man lässt erkalten und saugt ab. Die ausgefällte Säure wird mit wenig Salzsäure nachgewaschen und im Exsikkator über Kaliumhydroxyd getrocknet. Man erhält so aus 20 g nachchromiertem Farbstoff etwa 7 g unreine Säuren.

#### Reinigung der Reduktionsprodukte.

7 g werden in 15 cm<sup>3</sup> 2-n. Sodalösung gelöst und in einen kleinen Scheidetrichter hinein filtriert. Darauf schüttelt man mit Äther aus, bis dieser farblos bleibt und fällt mit möglichst wenig konz. Salzsäure wieder aus.

Anstatt durch Umfällen und Ausziehen mit Äther kann man die Reinigung auch durch Umkrystallisieren aus Natriumbisulfitlösung ausführen. Aus einer heiss gesättigten Lösung des Reduktionsproduktes in Natriumbisulfit fällt ein grosser Teil beim Erkalten in fast weissen Nadeln wieder aus. Dieser Teil besteht nur aus „Diazoxydsäure“ (1-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure).

Weitere Fraktionen lassen sich erhalten durch Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung beim mehr oder weniger langen Stehen. Diese enthalten etwas mehr Salz und neben der Diazoxydsäure auch die 2-Amino-1-naphtol-5-sulfosäure. So wurden z. B. 6 g Rohprodukt in heisser Bisulfitlösung aufgenommen. Beim Erkalten fiel 1 g fast weisse, flockige Substanz aus, welche sich nachher als reine, d. h. mit keinen Isomeren verunreinigte Diazoxydsäure erwies. (Spektrum des Farbstoffes der diazotierten Säure mit Resorcin:  $\lambda = 583, 543$  (in Salzsäure).) Beim Zusetzen vom gleichen Volumen gesättigter Kochsalzlösung schied sich nach kurzer Zeit noch 1,2 g schwach braun gefärbte Substanz aus. Diese bestand ebenfalls sozusagen nur aus Diazoxydsäure, enthielt aber doch noch eine Spur 2-Amino-1-naphtol-5-sulfosäure. (Spektrum des Farbstoffes der diazotierten Säure mit Resorcin: Fraktion durch Fällen mit Salzsäure erhalten:  $\lambda = 583, 543$  (in Salzsäure).

Fraktion durch Fällen mit Bariumchlorid erhalten: Spektrum in Salzsäure, breites Band im Grün. Nach eintägigem Stehen der Mutterlauge konnte aus dieser noch einmal 0,6 g schmutzig gelb

gefärbtes, stark salzhaltiges Produkt gewonnen werden, das nun, wie sich bei der Diazotierung und Kupplung mit Resorcin zeigte, nur noch 2-Amino-1-naphtol-5-sulfosäure enthält.

7. *Darstellung der 2-Amino-1-naphtol-5-sulfosäure, ausgehend vom Farbstoff aus diazotiertem Anilin und 1-Naphtol-5-sulfosäure.*

47 g Anilin werden auf die übliche Weise diazotiert und die Diazoniumlösung mit der äquivalenten Menge 1-Naphtol-5-sulfosäure in sodaalkalischer Lösung gekuppelt. Es entsteht ein roter Farbstoff, der unter dem Namen Cochenillescharlach G im Handel ist. Der Farbstoff wird ausgesalzen, gut getrocknet und möglichst fein gepulvert. Die Reduktion erfolgt in diesem Fall am besten mit Natriumhyposulfit,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ .

20 g Farbstoff werden in einem Becherglas in 100 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und auf einem mit Rührwerk versehenen Wasserbad auf 80° erhitzt. Nun wird in ganz kleinen Portionen unter beständigem Rühren Natriumhyposulfit langsam zugegeben, und zwar so lange, bis die rote Färbung vollständig verschwunden ist. Es entsteht ein starker Geruch von Anilin. Nachdem die Reaktion beendet ist, lässt man erkalten und macht die filtrierte Lösung mit konzentrierter Salzsäure kongosauer. Die Amino-naphtol-sulfosäure fällt als gelbbrauner Niederschlag aus und wird nach dem Absaugen und Waschen am besten durch Umkrystallisieren aus Natriumbisulfit gereinigt.

8. *Diazotierung der „Diazoxydsäure“ und Kupplung mit Resorcin.*

2,4 g Diazoxydsäure  
10 cm<sup>3</sup> Wasser  
0,2 g kryst. Kupfersulfat als gesättigte Lösung  
10 cm<sup>3</sup> Natriumnitritlösung, normal.

Die Säure (0,01 Mol) wird mit dem Wasser angerührt und die Lösung des Kupfersulfats zugegeben. Um mit den kleinen Mengen besser umgehen zu können, verzichtet man auf ein Rührwerk und führt die Reaktion am besten in einem Erlenmeyerkolben von 100 cm<sup>3</sup> Inhalt aus, wobei man durch tüchtiges Schütteln für gute Mischung sorgt. Das Gemisch wird nun auf 5° äusserlich abgekühlt und aus einer Pipette 10 cm<sup>3</sup> normale Nitritlösung zufließen gelassen. Die Säure wird diazotiert und geht nach kurzer Zeit fast vollständig in Lösung. Von dem wenigen Ungelösten filtriert man rasch ab und versetzt das Filtrat mit 3 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure. Die Diazoverbindung fällt aus und wird nach dem Absaugen im Exsikkator getrocknet. Sie stellt ein lockeres, gelblich gefärbtes Pulver dar. Zur Kupplung wird das Diazoniumsalz wieder in möglichst wenig Wasser gelöst. Daneben stellt man eine Lösung her, welche aus 1,1 g Resorcin und 10 cm<sup>3</sup> 2-n. Sodalösung besteht. Beide Lösungen werden indirekt auf 5° abgekühlt und hierauf unter gutem

Durchschütteln die Lösung der Diazokomponente zu derjenigen der Kupplungskomponente fließen gelassen. Es entsteht ein violetter Farbstoff. Man lässt noch eine Stunde in der Kälte stehen, erwärmt dann während einer Stunde auf dem Wasserbad und fällt den Farbstoff aus, durch Zugabe von genügend konz. Salzsäure. Hierauf saugt man ab und wäscht mit wenig konz. Salzsäure nach. Zur Trennung von dem noch im Farbstoff vorhandenen Salz kann man diesen nachträglich noch im *Noll*-Apparat mit absolutem Alkohol extrahieren.

9. *Diazotierung der 2-Amino-1-naphtol-5-sulfosäure und Kupplung mit Resorcin.*

2,4 g	Amino-naphtol-sulfosäure-2,1,5
10 cm <sup>3</sup>	Wasser
0,2 g	kryst. Kupfersulfat als gesättigte Lösung
10 cm <sup>3</sup>	Natriumnitritlösung, normal
3 cm <sup>3</sup>	Salzsäure konz.
10 cm <sup>3</sup>	Bariumchloridlösung, 10-proz.

Die Diazotierung erfolgt bei der 2-Amino-naphtol-5-sulfosäure genau gleich, wie bei der Diazoxysäure angegeben wurde. Nachdem man das Nitrit zugeben und von nicht gelösten Resten abfiltriert hat, setzt man auch hier 3 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure zu. Dabei entsteht auch nach längerem Stehen keine Fällung. Man versetzt daher die Lösung mit 10 cm<sup>3</sup> 10-proz. Bariumchloridlösung. Es entsteht zuerst ein kleiner Niederschlag von Bariumsulfat und hierauf nach kurzer Zeit eine dicke, stark gelb gefärbte Fällung des Bariumsalzes der Diazoverbindung. Diese Fällung wird von der Flüssigkeit getrennt durch Abnutschen und kurz gewaschen. Hierauf wird sie aufgenommen in eine Lösung bestehend aus 50 cm<sup>3</sup> 50-proz. Alkohol und 10 cm<sup>3</sup> 2-n. Schwefelsäure. Nach einiger Zeit geht die Diazoverbindung wieder in Lösung, und es entsteht eine Fällung von Bariumsulfat. Das Bariumsulfat wird entfernt durch Filtrieren und die zuvor auf 5° abgekühlte Lösung zur Kupplung mit einer ebenfalls gekühlten Lösung, bestehend aus 1,1 g Resorcin in 10 cm<sup>3</sup> 2-n. Sodalösung vereinigt. Der violette Farbstoff wird nun ebenfalls mit konz. Salzsäure gefällt und eventuell durch Extrahieren mit Alkohol gereinigt.

10. *Trennung eines Gemisches, bestehend aus 1-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure und 2-Amino-1-naphtol-5-sulfosäure.*

Ein Gemisch, bestehend aus beliebigen Teilen „Diazoxydsäure“ und 2-Amino-1-naphtol-5-sulfosäure wird, wie angegeben, unter Zusatz von Kupfersulfat diazotiert. Die filtrierte Lösung wird nun mit konz. Salzsäure versetzt und auf diese Art einmal das Diazoniumsalz der Diazoxydsäure ausgefällt und davon abfiltriert, während das Diazoniumsalz der Amino-naphtol-sulfosäure-2,1,5 als Barium-

salz aus dem Filtrat abgeschieden wird. Die beiden isolierten Verbindungen werden getrocknet und gewogen und hierauf je mit der äquivalenten Menge Resorcin gekuppelt.

So wurde z. B. ein Gemisch, hergestellt aus 2,2 g von jeder der beiden Amino-naphtol-sulfosäuren, nach obiger Vorschrift behandelt. Dabei liessen sich folgende Mengen von Diazoniumsalz isolieren:

Diazoniumsalz der 1-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure . . . . .	2,4 g
Theoretisch . . . . .	2,5 g
Spektrum des Farbstoffes mit Resorcin (in Salzsäure). . . . .	$\lambda = 583; 543$
Bariumsalz der Diazoverbindung der 2-Amino-1-naphtol-5-sulfosäure <sup>1)</sup> . . . . .	3,0 g
Spektrum des Farbstoffes mit Resorcin . . . . .	Breites Band im Grün.

11. Darstellung von 4-Anilido-1,2-naphtochinon aus 1-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure.

In einem Reagensglas wird eine kleine Probe Diazoxydsäure (0,1 bis 0,3 g) mit 1 bis 3 cm<sup>3</sup> 30-proz. Salpetersäure zusammengebracht und bis zum Beginn der Reaktion ganz leicht erwärmt. Die Säure oxydiert sich und geht mit gelber Farbe in Lösung. Durch Zugabe von so viel 50-proz. Kalilauge, dass die Lösung eben noch sauer reagiert, fällt man das Kaliumsalz der 1,2-Naphtochinon-4-sulfosäure aus und trennt es durch Abnutschen von der Lösung. Hierauf nimmt man es wieder in Wasser auf und schüttelt mit dem gleichen Quantum Anilin. Es entsteht sofort ein hellroter Niederschlag von 4-Anilido-1,2-naphtochinon, den man durch Umkrystallisieren aus Alkohol reinigt.

Smp. des Anilido-naphtochinon aus Diazoxydsäure (Handelsprodukt)	264 —265°
Smp. des Anilido-naphtochinons aus dem Reduktionsprodukt des Farbstoffes . . . . .	264,5—265°
Smp. der Mischung . . . . .	264 —265°

Zusammenfassung.

1. Die Nitrierung des 2-Methyl-naphtalins wurde nach verschiedenen Methoden durchgeführt. Man erhält zur Hauptsache 1-Nitro-2-methyl-naphtalin.

2. Es wurden für diesen Körper noch nicht beschriebene Methoden zur Reduktion des 1-Nitro-2-methyl-naphtalin durchgeführt. Bei der neutralen Reduktion nach *Béchamp* und bei der sauren Reduktion mit Zinn(II)chlorid-Salzsäure in Eisessig wurden Ausbeuten bis zu 70% an 1-Amino-2-methyl-naphtalin erreicht. Die alkalische Reduktion mit Zinkstaub-Natronlauge ergab kein Hydrazo-methyl-naphtalin.

3. Das 1-Amino-2-methyl-naphtalin wurde über das saure Sulfat durch Backen zur 1-Amino-2-methyl-naphtalin-4-sulfosäure umgesetzt. Diese Umsetzung ergibt bis über 90% Ausbeute und ein sehr reines Produkt.

<sup>1)</sup> Enthält auch noch Bariumsulfat aus dem Kupfersulfat.



4. Aus 1-Amino-2-methyl-naphtalin-4-sulfosäure wurde das Diazoniumsalz hergestellt und dieses durch Kuppeln mit verschiedenen bekannten Komponenten zu Farbstoffen vereinigt.

5. Beim Vergleich dieser Farbstoffe mit den entsprechenden aus Naphtionsäure dargestellten wurde gefunden, dass sich die Farbstoffe aus der 1-Amino-2-methyl-4-sulfosäure und 1-Naphtol-4-sulfosäure oder 1-Naphtol-5-sulfosäure mit Bichromat nicht nachchromieren lassen. Der Grund hierfür besteht darin, dass bei der Nachchromierung der entsprechenden Naphtionsäure-farbstoffe in ortho-Stellung zur Azogruppe eine Oxydation stattfindet, welche durch das Vorhandensein der Methylgruppe verunmöglicht wird.

6. Der Nachweis für die oben beschriebene Oxydation wurde dadurch erbracht, dass es gelang, aus dem in Substanz mit Chromsäure nachchromierten Farbstoff aus diazotierter Naphtionsäure und 1-Naphtol-5-sulfosäure durch Reduktion die 1-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure zu isolieren. Damit sind die Angaben von *Rosenhauer* (loc. cit.) streng bewiesen.

Der *Schweiz. Volkswirtschaftstiftung* und dem *Jubiläumsfond E.T.H. 1930* danken wir für einen Beitrag zur Durchführung obiger Untersuchung.

Chem.-Techn. Laboratorium der E.T.H.

### 134. $\Delta^5$ -3-Oxy-ätio-cholensäure und einige ihrer Umwandlungsprodukte

von Marguerite Steiger und T. Reichstein.

(26. VIII. 37.)

Für die Herstellung von Desoxy-cortico-steron wurde 3-Oxy-ätio-chol-5-ensäure (I) benötigt. Die Säure wurde durch Abbau der  $\Delta^5$ -3-Oxy-bis-nor-cholensäure (II) gewonnen, analog wie die Ätio-cholensäure von *Wieland*, *Schlichting* und *Jacobi*<sup>1)</sup> aus der entsprechenden Bis-nor-cholensäure. Dass auch hydroxylhaltige Säuren diesem Abbau mit Erfolg unterworfen werden können, ist von *Dalmer*, *Werder*, *Honigmann* und *Heyns*<sup>2)</sup> anlässlich der Bereitung der 3-Oxy-allo-ätio-cholensäure gezeigt worden. Dagegen ist unseres Wissens noch keine ungesättigte Säure auf diesem Wege gewonnen worden.

Die  $\Delta^5$ -3-Oxy-bis-nor-cholensäure (II) ist nach *Fernholz*<sup>3)</sup> aus Stigmasterin relativ leicht zugänglich. Da Stigmasterin inzwischen

<sup>1)</sup> Z. physiol. Ch. **161**, 80 (1926).

<sup>2)</sup> B. **68**, 1814 (1935).

<sup>3)</sup> A. **507**, 128 (1933).