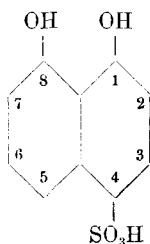


Pat. No. 54 116 (Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. in Elberfeld), die für die Farbenfabrikation überaus wertvolle 1,8-Dioxynaphthalinmonosulfosäure:



Durch die Peristellung der beiden Hydroxylgruppen im Verein mit der α -Stellung der Sulfogruppe, entstehen bei der Combination mit Diazo- und Tetrazoverbindungen Farbstoffe, mit sehr blaustichiger und klarer Nüance, die sich auch als beizenfärzend erwiesen, sofern dieselben Chromlacke zu bilden im Stande sind.

Mit den Diazoverbindungen der Sulfanilsäure und Anisidinsulfosäure z. B., werden Farbstoffe von der Nüance des Fuchsins gebildet, die weit grössere Walk- und Lichtechtheit zeigen, als die unter dem Namen Azocarmin in dem Handel befindliche Sulfo-säure des Phenylrosindulins.

Zur Herstellung der 1,8-Dioxynaphthalinmonosulfosäure kommen in einen mit Rührwerk versehenen, gusseisernen Kessel 6 k Ätznatron und 2 k Wasser, welche auf 120° bis zur Lösung erhitzt werden. Dann werden nochmals 4 k Ätznatron in kleineren Stücken hinzugefügt und auf 180° bis zur vollständigen Lösung erhitzt, im Ganzen 3½ Stunden. Während 2¼ Stunden werden darauf 4 k α -Naphtol- δ -disulfosaures Natron von 92 Proc. Gehalt langsam eingetragen, wobei jedesmal ein gelindes Schäumen stattfindet. Die Temperatur steigt dadurch auf 210 bis 215° und wird hierbei etwa 2½ Stunden gehalten.

Probeziehen. Eine Probe der Schmelze wird in Wasser gelöst und filtrirt. Das Filtrat, welches eine starke Fluorescenz zeigt, wird darauf mit Essigsäure angesäuert und solange mit Diazobenzollösung versetzt, bis alle Dioxsäure in Form des gebildeten Farbstoffes ausgefallen ist. Gibt das Filtrat mit Diazobenzol und essigsaurem Natron keinen Farbstoff mehr, so entsteht, wenn noch unzersetzte α -Naphtol- δ -disulfosäure vorhanden ist, auf Zusatz von Ammoniak und Diazobenzol Orange. Bleibt diese Reaction aus, so ist alle Disulfosäure in Dioxsäure übergeführt. Die Schmelze wird dann auf Bleche gegossen, nach dem Erkalten in 31 k Salzsäure von 20° Bé. eingetragen, mit directem Dampf aufgekocht und die abge-

schiedene Dioxsäure abfiltrirt und gepresst. Man erhält 7 k Presskuchen, welche nur wenig kochsalzhaltig sind. Durch abermaliges Lösen desselben, Filtriren und Krystallisirenlassen, kann die Dioxsäure bis zu 73 Proc., doch niemals ganz frei von Kochsalz erhalten werden. Am besten löst man oben erhaltene 7 k Presskuchen in Wasser, filtrirt, und titriert die erhaltene Lösung mit Diazobenzol, um sie direct zur Farbstoffbereitung zu verwenden.

Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man weitere Mengen Dioxsäure, die mit der Vorsicht abgeschieden werden, dass man die eingedampfte, bis zur Bildung einer Salzhaut concentrirte Mutterlauge, zunächst auf 80° abkühlen und so das Salz sich abscheiden lässt. Die aus dem Filtrat erhaltene Dioxymonosulfosäure wird dann weniger kochsalzhaltig.

Beim Trocknen einer solchen, weniger kochsalzhaltigen Dioxsäure tritt leicht Schwärzung ein. Die hier eingetretene theilweise Zersetzung ist eine vollständige, wenn ein so hergestelltes Präparat längere Zeit in schlecht verschlossenen Flaschen aufbewahrt wird.

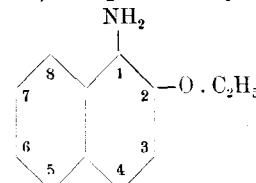
Ausbeute. Aus 3,68 k 100 proc. α -Naphtol- δ -disulfosäure wurden 2,96 k 1,8-Dioxynaphthalinmonosulfosäure erhalten, entsprechend 72,7 Proc. der Theorie.

Über α -Amido- β -Naphtoläther.

Von

Ludwig Paul, Charlottenburg.

I. α -Amido- β -Naphtoläthyläther:



1. Ätherificirung. 4 k denat. Alkohol von 95° Tr. kommen in einen gusseisernen, mit Rührwerk versehenen Kessel, der von aussen durch Dampf erhitzt, bez. durch Wasser gekühlt werden kann. Dazu laufen schnell, während das Rührwerk geht, 4 k Schwefelsäure von 66° Bé. In die heisse Mischung werden ebenfalls schnell 4 k β -Naphtol eingetragen, und danach das Ganze mit aufgelegtem Deckel etwa 6 bis 8 Stunden bei 95° erwärmt. Nach dieser Zeit schöpft man die Schmelze in einen angewärmten Thontopf und lässt über Nacht

erkalten. Die obere, feste β -Naphtoläthylätherschicht wird abgehoben, mit 25 k heissem Wasser geschmolzen und danach unter Röhren mit 1,5 k Natronlauge von 40° Bé. versetzt. Nach dem Erkalten wird die alkalische Lauge abgegossen und der Äther nochmals unter Röhren mit 25 k heissem Wasser geschmolzen und so ausgewaschen. Darauf wird der erstarrte Äther von dem Waschwasser befreit und in einer Porzellanschale geschmolzen, was am besten in der Trockenkammer geschieht. Nach dem Festwerden wird das darüber stehende Wasser abgegossen, der Äther zerkleinert und durch Pressen zwischen Papier die letzten Wasserreste entfernt.

Die Ausbeute beträgt 4 bis 4,2 k β -Naphtoläthyläther.

2. Nitrierung. 3 k β -Naphtoläthyläther werden in einem etwa 25 l haltenden Thontopf mit 3 k Wasser übergossen und durch Einsetzen in ein mit kochender Kochsalzlösung gefülltes halbes Petrolfass, auf 90° erhitzt. Sobald die Temperatur erreicht ist, läuft so lange Salpetersäure von 40° Bé. hinzu, bis eine Reaction beginnt und sich die Temperatur im Innern auf 95 bis 96° stellt und dabei hält. Auch äusserlich ist die Reaction durch Auftreten gelinden Schäumens zu bemerken. Dieses kann so stark werden, dass die Masse droht überzusteigen, und die Temperatur sich auf 98 bis 100° erhöht. In diesem Fall dämpft man die Reaction durch Einwerfen kleiner Eisstückchen, wodurch diese sich nach 5 bis 6 Stunden beendet, wobei 3½ k Salpetersäure verbraucht werden. Schon nach Einlass von 1½ k Salpetersäure beginnt die Reaction und kann gewiss durch weniger als 3½ k Salpetersäure vollendet werden. Man lässt erkalten, filtrirt die saure Brühe ab, und wäscht die Roh-Nitroverbindung etwas mit heissem Wasser aus; das Gewicht derselben beträgt 3½ k. Diese werden dann in einen 30 l haltenden Thontopf mit 15 l denaturirten Alkohol gelöst, wobei ein heisses Wasser enthaltendes halbes Petrolfass als Wasserbad dient. Die beim Erkalten auskristallisirende Nitroverbindung wird abgesaugt und getrocknet, wobei 2,3 k vom Erstarrungspunkt 94° erhalten werden.

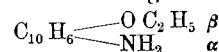
3. Reduction. 2,3 k Nitroverbindung werden in 8 k Alkohol gelöst und durch starkes Röhren während des Erkaltens voluminöse Abscheidung derselben bewirkt. Nach dem Zufügen von 6 k Salzsäure von 20° Bé., wird langsam Zinkstaub eingetragen, wodurch die Temperatur schliesslich auf 80 bis 90° steigt, weshalb für aussere Kühlung gesorgt werden muss. Allmählich lässt die

heftige Reaction nach, und die saure Reaction verschwindet. Da sich in Folge dessen leicht die Base abscheidet, werden noch 7 k Salzsäure zugefügt, bei einem Zinkstaubverbrauch von 4,2 bis 4,5 k.

Nach vollendetem Reduction ist die Nitroverbindung in Lösung gegangen. Zur vollständigen Abscheidung des salzauren Salzes des α -Amido- β -Naphtoläthyläthers, werden noch 6 k Salzsäure von 20° Bé. hinzugefügt und derselbe danach abfiltrirt.

4,5 k des rohen salzauren Salzes werden behufs weiterer Reinigung in 45 k Wasser gelöst, schwachsauer gemacht, durch Wolle filtrirt und mit 20 k Salzsäure von 20° Bé. gefällt. Nach dem Erkalten filtrirt man das abgeschiedene salzaure Salz ab, presst und röhrt dasselbe am besten nochmals mit Wasser an. Es werden dadurch 8,1 k 24,3 proc. Paste erhalten, entsprechend 1,97 k 100 proc. Salz = 45 Proc. der theoretischen Ausbeute, auf Naphtol berechnet.

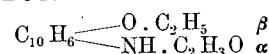
4. Reindarstellung der Base:



Die Paste des salzauren Salzes wird mittels 1¼ l Natronlauge von 40° Bé. alkalisch gemacht, während gleichzeitig ein Luftstrom durch die Masse streicht, wobei sich die Base in Form einer schmierigen Masse abscheidet. Dieselbe wird abfiltrirt, 2 Mal ausgewaschen und nach dem Abpressen zur vollständigen Entfernung des Wassers geschmolzen. Die so von anhaftendem Wasser befreite Rohbase, wird dann mit etwa 1 l Benzol in der Kälte behandelt, wodurch das beigemengte Zinkhydroxyd ungelöst bleibt und durch Absaugen von der Benzollösung und mehrmaliges Nachwaschen mit Benzol, vollständig von dieser befreit wird.

Nach dem Abdestilliren des Benzols wird der Rückstand wieder längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, um die letzten Antheile des Benzols zu entfernen. Nach dem Erkalten wird die Base in Form einer kristallinisch erstarrten, schwach dunkel gefärbten Masse erhalten.

5. Acetyl- α -Amido- β -Naphtoläthyläther:



280 g der vorher erhaltenen Base werden in der 2½-fachen Menge Benzol gelöst und bei 30 bis 40° mit 170 g Essigsäureanhydrid versetzt. Es tritt Temperaturerhöhung ein, die sich bis zum Sieden steigert. Nach dem Erkalten scheidet sich die Acetverbindung ab, welche abgesaugt und durch gelindes Erhitzen vom Benzol befreit wird. Durch Lösen in etwa 3 l 30 proc. Essigsäure unter

Kochen und Zusatz von Thierkohle, erhält man nach dem Filtriren beim Erkalten des Filtrats schwach röthlich gefärbte Nadeln, die abgesaugt und aus viel Wasser umkristallisiert werden.

15 g dieser röthlich gefärbten Nadeln werden zu dem Zweck in 3 l Wasser unter Zusatz von Thierkohle kochend gelöst und nach dem Erkalten der filtrirten Lösung, feine, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 144° erhalten.

Die Ausbeute beträgt 110 g.

II. α -Amido- β -Naphtol-Methyläther:



1. Ätherificirung. Ersetzt man den Äthylalkohol durch Holzgeist, so wird auf die vorher beschriebene Weise der Methyläther des β -Naphtols erhalten. Doch lässt man hierbei die Temperatur nicht über 95° steigen, da der Methyläther Neigung hat zu sublimiren. Die Ausbeute beträgt 5 k des reinen Methyläthers.

2. Nitrirung. Vorher erhaltene 5 k des Methyläthers werden in einem irdenen Topf mit 5 k Wasser übergossen, und das Ganze in ein mit kochendem Wasser angefülltes halbes Petrolfass gestellt. Während die Salpetersäure mittels eines Glashebers einläuft, bewirkt ein durchstreichender Luftstrom das Durchröhren. Nach Einlass von 3 k Salpetersäure tritt heftige Reaction ein und die Temperatur steigt auf 100°. Durch Einwerfen kleiner Eisstücke fiel dieselbe auf 98°, um dabei zu bleiben, während innerhalb etwa 7 Stunden 5 k Salpetersäure einliefen. Der abfiltrirte und ausgewaschene Nitroäther wird aus 25 k Alkohol krystallisiert, wobei 3 k vom Erstarrungspunkt 112,5° erhalten werden. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus 25 bis 30 k Alkohol, werden 1,8 k schwach gelblich gefärbte, grossblätterige Krystalle vom Erstarrungspunkt 125,25° erhalten. Durch weiteres Umkrystallisiren steigt der Erstarrungspunkt auf höchstens 125,5°.

3. Reduction zu:



Dieselbe geschieht in einem mit Rührwerk versehenen emaillirten, eisernen Topf in der beim Äthyläther beschriebenen Weise. Der unreine salzsaure α -Amido- β -Naphtolmethyläther wird behufs Reinigung in Alkohol unter Zusatz von Ammoniak gelöst, filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure gefällt. Das ausgeschiedene salzsaure Salz wird abgesaugt und von Neuem mit Wasser angerührt.

1 k Nitroverbindung ergab 0,7 k des

salzsauren α -Amido- β -Naphtolmethyläthers, das Resultat eines einmaligen Versuchs, und daher noch sehr verbessерungsfähig. Jedenfalls muss die zu reducirende Nitroverbindung vorher gut gepulvert werden, da zu einer vollständigen Lösung zu viel Alkohol gehört.

Die α -Amido- β -naphtoläther finden allgemein in der Farbentechnik da Verwendung, wo α -Naphtylamin ersetzt werden soll.

Die Nuancen der Farbstoffe daraus sind wesentlich blauer und brillanter, als die gleichen aus α -Naphtylamin.

Es liegt jedoch auf der Hand, dass der hohe Preis der Amidonaphtoläther, auch wenn die Darstellungsmethode wesentlich vereinfacht würde, eine allgemeine technische Verwendung nicht zulässt.

Die unter I. 5 erhaltene Acetverbindung stellt das bis jetzt noch nicht beschriebene Naphtalinderivat des Phenacetins dar. Ob es wie dieses medicinischen Werth hat, wurde bis jetzt noch nicht geprüft.

Elektrochemie.

Abscheidung von Metallen, besonders von Zink, aus ihren Lösungen in Alkalien. Nach L. Mond (D.R.P. No. 88 443) ist das Verfahren von Kellner (D.R.P. No. 80 300 und schweiz. Pat. No. 6045) unvorteilhaft, weil sich hierbei Wasserstoff entwickelt. Nach seinem Verfahren bringt man dagegen das Natriumamalgam in ein Gefäss, welches eine alkalische Metalloxydlösung, z. B. Zinkoxyd, in Ätznatronlösung enthält, und in welchem sich gleichzeitig ein Stück Metall, z. B. Eisen oder Zink, befindet, das gegen das Amalgam elektronegativ ist. Dasselbe taucht theilweise in das Amalgam ein oder ist durch einen innerhalb oder ausserhalb der Lösung befindlichen metallenen Leiter der Elektricität mit dem Amalgam leitend verbunden. Es erfolgt eine elektrochemische Wirkung, deren Entstehung für die Ausführung des Verfahrens nothwendig ist. Das Zinkoxyd wird reducirt, das Natrium wird oxydiert und das gebildete Zink wird auf dem Metallstück niedergeschlagen. Bei der Ausführung der Reaction findet keine Wasserstoffentwicklung statt, während das Verfahren von Kellner auch bei Benutzung von Kurzschluss immer mit Wasserstoffentwicklung verbunden ist.

Damit der Niederschlag dicht und rein wird, ist es ratsam, das Metallstück, auf