

Richter hat aber den Körper nicht als Xanhydroläther, sondern als eine Verbindung von Xanthon mit Diphenylenmethanoxyd,  $[C_{13}H_8O_2 + C_{13}H_{10}O]$ , angesehen, welche freilich dieselbe empirische Formel  $C_{26}H_{18}O_3$  besitzen würde.

Es schien uns wünschenswerth, den Körper auch nach dem Verfahren von Richter darzustellen, und wir haben daher seinen Versuch möglichst genau nach seinen Angaben wiederholt. Xanthon wurde in 45 procentigem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade mit frisch bereitetem Natriumamalgam behandelt. Nach längerer Einwirkung schieden sich beim Erkalten Krystalle aus, welche mit Schwefelsäure nicht mehr die Xanthonreaction, sondern eine gelbe Lösung mit grüner Fluorescenz gaben. Es wurde nun der Alkohol abdestillirt, und die ausgeschiedenen Krystalle durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt. Da dieselben in kochendem Alkohol leicht löslich waren, so hielten wir sie für Xanhydrol. Sie wurden daher durch Auflösen in kochendem Alkohol und Eingießen der Lösung in Wasser gereinigt, und zeigten dann in der That die Eigenschaften des Xanhydrols. Als wir sie aber schliesslich, entsprechend dem Richter'schen Versuche, aus Chloroform umkristallisirten, erhielten wir sie, nach längerer Berührung mit dem Lösungsmittel, nicht unverändert zurück, sondern statt der feinen Nadeln den Aether in seinen charakteristischen warzenförmigen, auch in kochendem Alkohol merklich unlöslichen Krystallen.

Auch bei Richter's Art zu operiren entsteht daher zuerst Xanhydrol, welches aber durch die von ihm angewendeten Reinigungsmittel ätherificirt wird. — Ueber weitere am Xanhydrol gemachte Beobachtungen, insbesondere über synthetische Versuche mit demselben hoffen wir bald berichten zu können.

Braunschweig. Techn. Hochschule, Laboratorium für analyt. und techn. Chemie.

#### 248. Frédéric Reverdin und Ch. de la Harpe: Zur Kenntnis der Amidonaphtholsulfosäuren.

(Eingegangen am 25. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In unserer ersten Mittheilung<sup>1)</sup> über die Amidonaphtholsulfosäuren und ihre Oxydationsprodukte sind wir zu dem Schlusse gekommen, dass nur diejenigen Derivate des  $\alpha$ -Naphtols, welche die Amidogruppe in Orthostellung zum Hydroxyl enthalten, fähig sind, violetschwarze Farbstoffe zu geben, ähnlich dem, welcher den Gegenstand unseres

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1400.

Patents<sup>1)</sup> bildet. Diejenigen, welche die Amidogruppe in Parastellung zum Hydroxyl enthalten, liefern im Allgemeinen in grösserer oder geringerer Menge braune Farbstoffe, von denen die meisten auf Wolle schlecht ziehen.

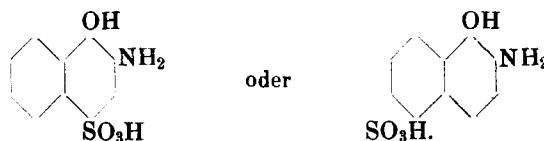
Die meisten der von uns untersuchten Derivate des  $\beta$ -Naphtols, die alle die Amidogruppe in Orthostellung zur Hydroxylgruppe enthielten, gaben wahre Farbstoffe, welche auf Wolle in saurem Bade leicht ziehen und rothviolette Töne geben und sich auf Baumwolle mit Hülfe metallischer Beizen mit grau bis graugrüner Nüance fixiren.

Die Amidonaphtolsulfosäure  $C_{10}H_5 \cdot OH \cdot NH_2 \cdot SO_3H$  2 . 1 . 5 und die Disulfosäuren  $C_{10}H_4 \cdot OH \cdot NH_2(SO_3H)_2$  2 . 1 . 3 . 6 und 2 . 1 . 6 . 8 bilden jedoch Ausnahmen dieser Regel.

Wir haben seitdem noch einige weitere Amidonaphtolmono- und disulfosäuren in dieser Hinsicht untersucht, worüber wir im Folgenden Mittheilung machen.

#### *Derivate des $\alpha$ -Naphtols.*

##### 1. Amidonaphtolsulfosäure 1.2.4 oder 1.2.5



Wir haben eine Amidonaphtolsulfosäure durch directe Sulfurirung des Amidonaphtols  $C_{10}H_6 \cdot OH \cdot NH_2$  1 . 2 dargestellt, welches seinerseits durch Reduction des entsprechenden Nitrosonaphtols erhalten wurde.

Die praktischste Methode, um rasch zu reinem Nitrosonaphtol zu gelangen, schien uns in der Einwirkung von Natriumnitrit auf  $\alpha$ -Oxynaphtoësäure zu bestehen, wobei die Carboxylgruppe sich abspaltet, wie Nietzki und Guitermann<sup>2)</sup> gezeigt haben. Die gewöhnliche Darstellungsmethode durch directe Nitrosirung des Naphtols liefert bekanntlich immer eine Mischung der beiden Nitrosonaphtole 1 . 2 und 1 . 4, sodass die schliessliche Ausbeute an Nitrosonaphtol 1 . 2 sehr schlecht ist. Unser Verfahren ist folgendes: man bringt 10 g  $\alpha$ -Oxynaphtoësäure und 4 g caustische Soda in Lösung, verdünnt mit Eiswasser auf etwa 2 Liter, fügt eine Lösung von 5 g Natriumnitrit (d. h. Ueberschuss), und schliesslich soviel Schwefelsäure hinzu, dass die Flüssigkeit stark sauer reagirt, lässt 24 Stunden stehen, filtrirt und presst. Hierauf behandelt man das Product mit kochendem Wasser, aus dem es beim Erkalten auskristallisiert, und reinigt es, indem man 1 Theil Nitrosouaphtol und  $\frac{1}{2}$  Theil caustische Soda in

<sup>1)</sup> D. R.-P. 63043 vom 23. Sept. 1891.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 1274.

20 Theilen Wasser auflöst, das Natriumsalz, das gut auskristallisiert, an der Pumpe filtrirt und dann mit Salzsäure wieder in freies Nitrosonaphthol überführt.

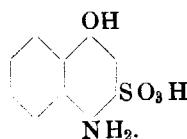
Zur Reduction mischt man das Nitrosonaphthol mit 3 Theilen Salzsäure zu einer Paste und giebt langsam unter Kühlung eine Lösung von 5 Theilen Zinnchlorür in 3 Theilen Salzsäure hinzu. Der Körper wird weiss, man filtrirt ihn an der Pumpe, schlemmt ihn in Wasser auf, behandelt mit Schwefelwasserstoff, erhitzt zum Sieden, filtrirt das Schwefelzinn ab und fällt das Amidonaphthol mit Salzsäure.

Trägt man das gut getrocknete Amidonaphthol in kleinen Portionen in 5 Theile Schwefelsäure von 10 pCt. Anhydridgehalt ein, wobei die Mischung sich violet färbt und die Temperatur auf etwa 40° steigt, so tritt sofort Sulfurirung ein; nach 5 bis 10 Minuten giesst man das Sulfurierungsgemisch in Wasser, lässt absitzen und filtrirt.

Die so erhaltene Amidonaphtolsulfosäure<sup>1)</sup> gleicht in jeder Hinsicht der schon beschriebenen Amidonaphtolsulfosäure OH.NH<sub>2</sub>.SO<sub>3</sub>H 1. 2. 4<sup>2)</sup>. Sie ist schwer löslich in heissem Wasser, ihre wässrige Lösung ist röthlich, sie löst sich in Natriumcarbonat mit grüner Farbe, die beim Zusatz von Säuren in Roth übergeht; Eisenchlorid giebt mit ihrer wässrigen Lösung eine braune Färbung; sie lässt sich theilweise diazotiren bei Zugabe von Natriumnitrit zu der in Alkohol unter Zusatz einer Säure aufgeschlemmten Verbindung; lässt man ihre Lösung in Natriumcarbonat auf die früher beschriebene Weise sich an der Luft oxydiren, so erhält man einen violettschwarzen Farbstoff, der sich ganz und gar wie der aus der Säure 1. 2. 4 dargestellte verhält.

Es wäre jedoch möglich, dass diese Amidonaphtolsulfosäure ein 1. 2. 5 (OH.NH<sub>2</sub>.SO<sub>3</sub>H)-Derivat wäre, denn eintheils zeigt die 1. 2. 5-Säure dieselben Eigenschaften und liefert dasselbe Oxydationsproduct wie die 1. 2. 4-Säure, anderntheils weiss man, das beim β-Naphthylamin die Sulfogruppe in den Kern eintritt, der die Amido-gruppe nicht enthält.

#### 2. Amidonaphtolsulfosäure 1. 4. 3,



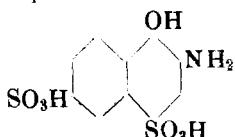
Diese Säure, die entweder aus dem durch Kochsalz fällbaren Nitrosoderivat der α-Naphtolsulfosäure 1. 3 von Kalle & Co.<sup>3)</sup> oder aus dem Azofarbstoff dieser Säure mit Diazobenzolchlorid durch Reduction dargestellt wurde, gab nur eine ganz kleine Menge werthlosen Farbstoffs bei der Oxydation. Die Lösung in Natriumcarbonat

<sup>1)</sup> Pat.-Anmeldg. K. 9725 vom 19. Mai 1892 (Kern & Sandoz).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1401. <sup>3)</sup> D. R.-P. 64979 vom 21. März 1892.

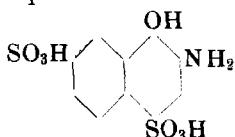
auf dem Wasserbad im offenen Gefäss erhitzt, färbt sich anfangs gelb, dann grünlich braun.

### 3. Amidonaphtholdisulfosäure 1. 2. 4. 6



Die  $\alpha$ -Naphthylamindisulfosäure 1. 4. 6 (Säure II von Dahl & Co.) wurde auf dem Diazowege in Naphtholdisulfosäure übergeführt, diese mit Diazobenzolchlorid combinirt. Durch Reduction der Azoverbindung erhält man die Amidonaphtholdisulfosäure, die sehr leicht löslich ist und sich nur schwierig aus der Reductionslösung abscheidet. Durch Zugabe einer kleinen Menge Kochsalz kann man sie jedoch in Form schöner, weisser Nadeln (wahrscheinlich als saures Natriumsalz) isoliren. Bei der Oxydation ihrer Lösung in Natriumcarbonat liefert sie einen Farbstoff, der sich auf Wolle mit violetschwarzer Nuance fixirt.

### 4. Amidonaphtholdisulfosäure 1. 2. 4. 7



Dieselbe wurde auf die gleiche Weise aus  $\alpha$ -Naphthylamindisulfosäure 1. 4. 7 (Säure III von Dahl & Co.) dargestellt. Sie ist schwerer löslich als die vorhergehende, scheidet sich leicht aus der Reductionslösung in Form von weissen Nadeln ab, löst sich in Natriumcarbonat mit gelber Farbe, die allmählich in Grün übergeht; wenn man diese Lösung auf dem Wasserbade erhitzt, so bildet sich nur eine kleine Menge eines auf Wolle mit schmutzig-rother Nuance schlecht ziehenden Farbstoffs.

Dieselbe Säure wurde auch durch Reduction des mit Kochsalz fällbaren Nitrosoderivats der entsprechenden Naphtoldisulfosäure dargestellt. Wir haben sie ferner mit ganz denselben Eigenschaften erhalten durch Reduction des Azofarbstoffs aus Diazobenzolchlorid und der Disulfo- $\alpha$ -oxynaphthoësäure von Seidler<sup>1)</sup>.

Die Disulfo- $\alpha$ -oxynaphthoësäure muss, da sie mit Salpetersäure Naphtolgelb S<sup>2)</sup> (Dinitronaphtolsulfosäure) liefert, dessen Constitution  $C_{10}H_4 \cdot OH(NO_2)_2 \cdot SO_3H$  1. 2. 4. 7 ist<sup>3)</sup>, dieselbe Constitution

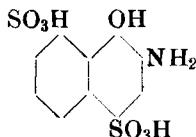
<sup>1)</sup> Seidler, D. R.-P. 56328 vom 4. April 1889. — König, diese Berichte 22, 787.

<sup>2)</sup> Seidler, Pat.-Anmeld. S. 4814 vom 29. Mai 1889.

<sup>3)</sup> Armstrong und Wynne, diese Berichte 24, Ref. 709.

$C_{10}H_4 \cdot OH \cdot COOH(SO_3H)_2$  1. 2. 4 7 besitzen. Wenn man sie mit Diazoverbindungen combinirt, so tritt die Carboxylgruppe aus und man erhält folglich durch Reduction der Azofarbstoffe dieselbe Amido-naphtoldisulfosäure, von der oben die Rede war.

### 5. Amidonaphtoldisulfosäure 1. 2. 4. 8



Zu ihrer Darstellung diente der Azofarbstoff der  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure S 1. 4. 8, welche durch Sulfurirung des Naphtosultons dargestellt worden war. Die Säure scheidet sich leicht aus der Reduktionslösung ab und krystallisiert gut aus concentrirter Lösung in Gegenwart von Salzsäure. Sie gibt mit Natriumcarbonat eine braune Lösung, die beim Erwärmen auf dem Wasserbad eine kleine Menge eines auf Wolle grünlich-schwarz ziehenden Farbstoffs absetzt, während die Lösung rothbraun gefärbt bleibt.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass die Stellung der zweiten Sulfogruppe in den erwähnten Amidonaphtoldisulfosäuren einen Einfluss auf die Bildung und die Nuance der Farbstoffe, die durch Oxydation aus ihnen entstehen, ausübt. Diese Farbstoffe haben übrigens in praktischer Hinsicht keinen Werth, doch kann die Reaction nützlich sein, wenn es sich darum handelt, eines der besprochenen Derivate zu identificiren.

Bei der Untersuchung dieser drei Amidonaphtoldisulfosäuren hatten wir Gelegenheit, zu beobachten, dass sie sich alle diazotiren lassen nach der gewöhnlichen Methode, d. h. in wässriger Lösung, während unter denselben Bedingungen die Amidonaphtolmonosulfosäure 1. 2. 4 sich zum grossen Theil zersetzt. Die Gegenwart einer zweiten Sulfogruppe verleiht also der Diazoverbindung grössere Beständigkeit. Wir fügen bei dieser Gelegenheit noch bei, dass, als wir die Amidonaphtolmonosulfosäure 1. 2. 4 in wässriger Lösung zu diazotiren versuchten und das Reactionsproduct hierauf mit Resorcin combinirten, wir eine etwa der Hälfte der angewandten Säure entsprechende Menge Farbstoff erhielten. Das Verhalten dieser Säure bei der Diazotation ist also analog demjenigen, das Seidel<sup>1)</sup> bei der Amidonaphtolsulfosäure 1. 4. 2 beobachtet hat.

Die Farbstoffe, welche man durch Combination der Diazoverbindungen der oben genannten Amidonaphtoldisulfosäuren mit Resorcin,  $\beta$ -Naphtol und  $\beta$ -Oxynaphthoësäure vom Schmelzpunkt  $216^{\circ}$  erhält, ziehen gut auf ungebeizter und chromgebeizter Wolle. Wir haben

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 423.

diejenigen, die aus  $\beta$ -Oxynaphtoësäure entstehen, genauer untersucht, da ihre Färbekraft und ihre Nüance unser Interesse erweckten. In letzterer Hinsicht geben die Säuren 1. 2. 4. 6 und 1. 2. 4. 7 ähnliche Resultate, sie liefern auf ungebeizter Wolle ein Blauviolet und auf chromgebeizter Wolle eine blauere Nüance, während das Derivat der Säure 1. 2. 4. 8 grünlichere Töne liefert.

In Beziehung auf ihre Löslichkeit zeigen diese Farbstoffe folgende Unterschiede: das 1. 2. 4. 6-Derivat ist leicht löslich, das 1. 2. 4. 7-Derivat weniger und das 1. 2. 4. 8-Derivat ist es so wenig, dass es aus einer 1 prozentigen Lösung ausfällt.

In Hinsicht auf ihre Diazotirbarkeit haben wir auch die Amido-naphtoldisulfosäure,  $C_{10}H_4 \cdot OH \cdot NH_2(SO_3H)_2$ , 1. 4. 2. 7 (Derivat der  $\alpha$ -Naphtylamindisulfosäure von Kalle & Co., vergl. unsere erste Mittheilung<sup>1)</sup>) untersucht. Die Diazotirung ist in wässriger Lösung unvollständig, es entwickelt sich viel Stickstoff; combiniert man jedoch das Reactionsproduct mit  $\beta$ -Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216°, so erhält man einen Farbstoff, der sich in Betreff seiner tinctoriellen und anderen Eigenschaften mit dem aus der Amidonaphtoldisulfosäure 1. 2. 4. 7 erhaltenen identisch erweist. Diese Beobachtung führt zu der Vermuthung, dass die  $\alpha$ -Naphtylamindisulfosäure von Kalle eine geringe Menge der Isomeren 1. 4. 7 enthält, was nichts Ueberraschendes hätte in Anbetracht ihrer Darstellungsweise aus  $\alpha$ -Naphtylamintrisulfosäure, wobei sich auch die in Stellung 2 befindliche Sulfogruppe abspalten könnte, und in Anbetracht der Darstellungsweise der  $\alpha$ -Naphtylamintrisulfosäure selbst, wobei sich auch in geringer Menge die Säure 1. 4. 7 bilden könnte.

Von den Derivaten des  $\beta$ -Naphtols haben wir seit unserer früheren Mittheilung die Amidonaphtolsulfosäure,  $C_{10}H_6 \cdot OH \cdot NH_2 \cdot SO_3H$ , 2. 1. 5<sup>2)</sup> von Neuem untersucht, da diese bei der Oxydation sich vollständig anders verhält als die ihrer Constitution nach mit ihr verwandten Säuren. Als Ausgangsmaterial zu ihrer Darstellung diente uns diesmal eine  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure 2. 5 von Dahl & Co., die wir durch gütige Vermittlung von Dr. Gaess erhalten.

Die so dargestellte Säure ergab genau dieselben Resultate, wie die früher aus Naphtylaminsulfosäure  $\gamma$  der Badischen Anilin- und Soda-fabrik erhaltenen und die für diese Amido- $\beta$ -naphtolsulfosäure constatirte Ausnahme wurde also bestätigt.

Zum Schluss möchten wir Hrn. Dr. Fulda unsern Dank aussprechen, für seine Unterstützung bei der Ausführung dieser Untersuchungen.

Genf, 20. Mai 1893.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1405.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1406.