

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Hrgbn. von F. B. Ahrens. I. Bd. 5. Heft: Max Scholtz: Die Terpene. Stuttgart 1896.

Der Vorsitzende:

H. Landolt.

Der Schriftführer:

I. V.
W. Will.

Mittheilungen.

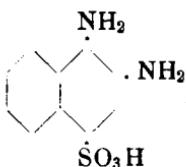
360. P. Friedlaender und W. H. Kielbasinski:

Ueber einige Diamidonaphthalinsulfosäuren.

(Untersuchungen über isomere Naphtalinderivate IV).

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Es schien uns von Interesse, zu ermitteln, in wie weit die Basizität der einzelnen Naphtylendiamine durch den Eintritt von Sulfo-gruppen an verschiedenen Orten des Naphtalinkerns modifiziert wird. Wir haben zu dem Zweck einige dieser Verbindungen näher untersucht resp. neu dargestellt und geben nachstehend einige unserer Resultate.



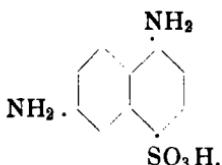
O. N. Witt¹⁾ erhielt diese Säure bei der Reduction von Congoroth mit Ammoniak und Zinkstaub und führte sie, ohne sie näher zu charakterisiren, durch Phenanthrenchinon in ein Chinoxalinderivat über. P. Gries²⁾ erwähnt sie kurz als Spaltungsproduct von Naphtionsäure-azoderivaten. Wir erhielten sie aus Congoroth durch Zinn und Salzsäure. Reinigung durch Lösen in heissem Wasser, aus dem sie sich in feinen schwerlöslichen weissen Nadelchen abscheidet. Wie zu erwarten liefert sie mit salpetriger Säure eine Azimidosäure (röhlichgelb), mit Dioxyweinsäure eine Chinoxalinverbindung (gelbe Nadelchen) und geht beim Behandeln mit Natriumamalgam als α -Sulfosäure leicht und glatt in 1,2-Naphtylendiamin Schmp. 98.5° über.

¹⁾ Diese Berichte 19, 1720.

²⁾ Diese Berichte 15, 2195.

Basische Eigenschaften zeigt die Säure nicht. Sie ist in verd. Salzsäure schwerer löslich als in Wasser, noch schwerer in conc. Salzsäure und liefert damit kein Salz.

1.6 - Naphtylendiamin - 4 - monosulfosäure,



Entsteht nach den Angaben des D. R. P. 77157 von Dahl & Co. durch Erhitzen der entsprechenden 1.6-Amidonaphtholsulfosäure mit Ammoniak; letztere durch vorsichtiges Schmelzen von α -Naphtylamin-4.6-disulfosäure mit Aetznatron bei 180—200° (Dahl & Co. D. R. P. 68232). Zur Ergänzung der Patentangaben, die wir bestätigen können, mögen folgende Angaben dienen.

1.6 - Amidonaphol - 4 - monosulfosäure. Feine in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Nadelchen. Das Ammoniumsalz (sehr leicht löslich) bildet glänzende Nadeln, das ebenfalls leicht lösliche Natriumsalz feine seideglänzende Nadelchen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{NH}_2\text{OH SO}_3\text{Na}$.

Procente: Na 8.81.

Gef. » » 8.63.

Baryumsalz, leichtlösliche glänzende Prismen.

Natriumamalgam eliminiert bei mehrstündiger Einwirkung unter Durchleiten von Kohlensäure die Sulfogruppe 4 und es resultiert daselbe 1.6-Amidonaphol, welches P. Friedlaender und Szymanski aus Nitro- β -naphtylamin darstellten. Die nur ungenügend beschriebene Verbindung bildet in reinem Zustand aus Wasser kry stallisiert schön ausgebildete glänzende breite Nadeln, die sich an der Luft nicht verändern.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2\text{OH}$.

Procente: N 8.80.

Gef. » » 8.44.

Erhitzt man Amidonaphtholsulfosäure mit conc. Ammoniak 12 Std. auf 180°, so entsteht das Ammoniumsalz obiger 1.6-Naphtylendiamin-4-monosulfosäure, das aus conc. Lösung in perlmuttenglänzenden leicht löslichen Blättern krystallisiert. Etwas schwerer löslich ist das in Tafeln krystallisirende Natriumsalz von der Zusammensetzung



Analyse: Ber. Procente: H_2O 9.41, Na 8.85.

Gef. » » 9.32, » 8.90.

Das Barytsalz bildet rhombische Tafeln, die Salze der Säure zeigen in Lösung eine starke blauviolette Fluorescenz. Aus den Lö-

sungen fällt Essigsäure die freie Säure in schwer löslichen Nadelchen. Im Gegensatz zur 1.2-Naphtylendiaminsulfosäure zeigt die 1.6-Verbindung zugleich basische Eigenschaften; mit Mineralsäuren liefert sie beständige Salze, mit Salzsäure und Platinchlorid ein ziemlich leicht lösliches Doppelsalz, das aus Wasser in gelben Prismen krystallisiert.

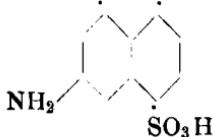
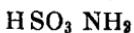
Analyse: Ber. für $[C_{10}H_5(NH_2)_2HCl \cdot SO_3H]_2PtCl_4$.

Procente: Pt 20.25.

Gef. » » 20.40.

Die Säure ist hiernach einbasisch und zwar wirkt offenbar diejenige Amidogruppe (6) salzbildend, welche sich allein ohne Sulfogruppe in einem Benzolkern befindet. Es war vorauszusehen, dass der Eintritt einer zweiten Sulfogruppe in diesen Benzolkern die basischen Eigenschaften aufheben würde. Wie sich aus dem Folgenden ergiebt, ist dies in der That der Fall.

1.6 - Naphtylendiamin - 4.8 - disulfosäure,



In dem D. R. P. 72665 beschrieben Kalle & Co. die Bildung einer Dinitronaphtalindisulfosäure, welche beim Nitrieren von 1.5-Naphtalindisulfosäure¹⁾ entsteht und durch Reduction in eine schwer lösliche Naphtylendiamindisulfosäure übergeführt werden kann. Wir fanden, dass die Constitution der Säure, über welche keine Angaben vorliegen, der oben angegebenen entspricht und gelangten zu diesem Resultat auf zwei verschiedenen Wegen.

Beim Diazotiren der Säure entsteht eine ziemlich schwer lösliche, in blassgelben Nadeln krystallisirende Tetrazosäure, welche wir in eine kalte Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure eintrugen. Die Zersetzung unter diesen Umständen ist bei halbstündigem Stehen eine vollständige. Aus der durch Wasserzusatz von Kupferchlorür befreiten Lösung fällt Kochsalz das saure Natriumsalz einer Dichlor-naphtalindisulfosäure in Form schwach gelb gefärbter Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren bei 105° getrocknet, die Zusammensetzung $C_{10}H_4Cl_2SO_3HSO_3Na$ besitzen.

Analyse: Ber. Procente: Cl 18.73.

Gef. » » 18.31.

Das Baryumsalz bildet breite, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln. Das neutrale Silbersalz $C_{10}H_4Cl_2(SO_3Ag)_2$ feine leicht lösliche Nadeln.

¹⁾ Armstrong, Diese Berichte 14, 1286, 15, 200..

Analyse: Ber. Proc.: Ag 37.78.
Gef. » » 37.44.

Erhitzt man die Säure mit verd. Schwefelsäure vom Sdp. 180° bis 200° einige Zeit zu Kochen, so destillirt ein schwach gelb gefärbter Körper über, der aus verd. Alkohol in weissen Nadeln kry stallisiert und die charakteristischen Eigenschaften sowie den Schmelz punkt 49° des 1.6-Dichlornaphthalins zeigt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6Cl_2$.

Procente: Cl 36.04.
Gef. » » 35.82.

Dasselbe Ergebniss lieferte die Behandlung der Naphtylendiamin disulfosäure mit Natriumamalgam. Da sich beide Sulfogruppen in der α -Stellung befinden, war hierbei ein leichter Ersatz nach den Untersuchungen von P. Friedlaender und Ph. Lucht¹⁾ vorauszusehen; in der That resultiert hierbei das von P. Friedlaender und Szymanski²⁾ beschriebene 1.6-Naphtylendiamin vom Schmp. 77.5°.

Die obige Naphtylendiamindisulfosäure besitzt demnach die Constitution $NH_2 : NH_2 : SO_3 H : SO_3 H = 1 : 6 : 4 : 8$, welche sich übrigens auch aus anderen Beobachtungen voraussehen liess. Beim Nitrieren von 4.8-Naphtalindisulfosäure entsteht nämlich neben der α -Nitrosäure 1.4.8 (D. R.-P. 45776) auch die β -Nitrosäure 6.4.8 (= 2.4.8 D. R.-P. 65997 L. Cassella & Co).

Bei der Dinitrirung durfte man daher eine 1.6-Dinitro-4.8-disulfosäure erwarten.

Die Angaben des D. R.-P. 72665 möchten wir hinsichtlich der Eigenschaften der Säure durch Folgendes ergänzen.

Die freie Säure scheidet sich aus den violet fluorescirenden Lösungen ihrer Salze durch überschüssige Mineralsäure in schwer löslichen Nadeln ab; sie besitzt keine basischen Eigenschaften mehr. Ihr neutrales Natriumsalz kry stallisiert aus heisser verd. Natronlauge in schön ausgebildeten Nadeln, die auch von Sprit reichlich aufgenommen werden.

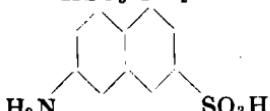
Analyse: Ber. für $(C_{10}H_4NH_2)_2(SO_3Na)_2$.

Procente: Na 12.71.
Gef. » » 12.61.

Das Baryumsalz bildet strahlenförmig gruppierte, breite schillernde Nadeln.

1.6 - Naphtylendiamin - 3.8 - disulfosäure,

$HSO_3 NH_2$



Bei der Darstellung der vorstehend beschriebenen Säure im Grossen beobachtete Dr. E. Hepp die Bildung einer isomeren Ver-

¹⁾ Diese Berichte 26, 3033.

²⁾ Diese Berichte 25, 2080.

bindung, die sich nach seinen Angaben durch die verschiedene Löslichkeit der Natronsalze von der ersten trennen lässt. Die neue Säure krystallisiert aus Wasser in kleinen rhombischen schwerlöslichen Täfelchen, zeigt in Lösung eine grüne Fluorescenz und wird von Eisenchlorid kirschrot gefärbt. Mit Diazobenzolsulfosäure liefert sie einen blaustrichig-rothen Azofarbstoff, der sich in conc. Salzsäure mit blauer Farbe löst, der entsprechende Farbstoff der isomeren Säure ist orangerot, in Salzsäure carminrot löslich.

Wir sind Hrn. Dr. Hepp für Ueberlassung eines reinen Präparats dieser Säure zu Dank verpflichtet und haben die Constitution derselben in folgender Weise festgestellt.

Mit Hülfe der Sandmeyer'schen Reaction gelingt auch hier die Darstellung einer Dichlornaphthalindisulfosäure, deren leicht lösliches Mononatriumsalz in langen Nadeln krystallisiert; etwas schwerer löslich ist das Dinatriumsalz $C_{10}H_4Cl_2(SO_3Na)_2$

Analyse: Ber. Procente: Na 11.47.

Gef. » » 11.57.

Durch Hydrolyse mit Schwefelsäure bei 180—200° werden auch hier 2 Sulfogruppen abgespalten und es entsteht dasselbe 1.6-Dichlornaphthalin, Schmp. 49°, wie aus der isomeren Säure.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6Cl_2$.

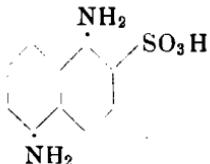
Pocente: Cl 36.04.

Gef. » » 35.90.

Die Darstellung einer völlig einheitlichen 1.5-Naphthalindisulfosäure ist technisch kaum ausführbar; es bilden sich stets mehr oder weniger grosse Mengen der isomeren 1.6-Disulfosäure. Diese konnte die Ursache der Entstehung obiger Säure sein und wir überzeugten uns hiervon durch einen directen Versuch. 1-Nitronaphthalin-3.8-disulfosäure, die sich in Form ihres Kalisalzes leicht rein darstellen lässt, wurde in conc. Schwefelsäure mit einem Mol. Salpeterschwefelsäure nitriert und die Dinitrosäure in der üblichen Weise reducirt. Es resultirte die von Hepp beobachtete Säure, deren Constitution hier nach $NH_2 : NH_2 : SO_3H : SO_3H = 1 : 6 : 3 : 8$ ist.

Die Säure besitzt keine basischen Eigenschaften. Ihr Ammonium- und Natriumsalz sind in Wasser leicht löslich. Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und krystallisiert in Nadeln.

1.5 - Naphtylenediamin - 2 - monosulfosäure,



Durch Einwirkung eines Moleküls Salpetersäure auf eine Lösung der 1.2-Naphtylaminsulfosäure in concentrirter Schwefelsäure erhielten

L. Cassella & Co., D. R.-P. 70890, in glatter Reaction eine Nitronaphtylamin sulfosäure, durch Reduction derselben eine Naphtylen-diaminsulfosäure, für welche sie ohne nähere Belege die obige Stellung annehmen. Wir können diese Ansicht sowie die übrigen Patentangaben nur bestätigen und ergänzen sie durch folgende Beobachtungen.

Die freie Säure bildet in Wasser schwer lösliche Nadelchen von der Zusammensetzung $C_{10}H_5(NH_2)_2SO_3H$

Analyse: Ber. Procente: N 11.76.

Gef. » » 11.88.

Natron- und Ammoniaksalz sind in Wasser leicht löslich. Das Barytsalz ($C_{10}H_5(NH_2)_2SO_3Ba$)

Analyse: Ber. Procente: Ba 22.18.

Gef. » » 22.08.

ist schwer löslich, schwach violet gefärbte Nadelchen. Die Säure zeigt zugleich ausgesprochen basische Eigenschaft. Ihr salzaures Salz (sternförmig gruppierte Nadeln) ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich; das Sulfat fast unlöslich.

Die Constitution der Säure ergiebt sich aus der Spaltung durch verd. Säuren bei höherer Temperatur. Hierbei resultirt das bekannte 1.5-Naphtylendiamin vom Schmp. 189.5°.

Wien, technolog. Gewerbemuseum.

361. R. Rapp: Einfluss des Sauerstoffs auf gährende Hefe.

[Aus dem hygienischen Institut der Universität München.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

Durch Chudiakow wurde aus dem Laboratorium von Pfeffer in Leipzig eine ausführliche Experimentalarbeit publicirt¹⁾), wonach Durchleitung von Luft durch Zuckerlösung mit gährender Bierhefe die Gährthätigkeit der letzteren ungünstig beeinflussen und innerhalb weniger Stunden nahezu zum Stillstand bringen soll, während dieselbe bei Durchleitung von Wasserstoff, nach Maassgabe der Kohlensäure-Production, durch mehrere Stunden fast unverändert fortduerte. Chudiakow hielt sich nach diesem von früheren Untersuchungen abweichenden Ergebniss zu gewissen theoretischen Folgerungen über die Natur des Gärungsvorganges berechtigt, welche mit den bisherigen Vorstellungen in Widerspruch stehen. Es war daher eine Nachprüfung der Versuche von Chudiakow angezeigt.

Der Apparat und die Versuchsanordnung von Chudiakow wurde hierbei im Wesentlichen beibehalten; nur die letztere im Ein-

¹⁾ Preuss. landwirthschaftl. Jahrb. 1894.