

Neben dieser Uebereinstimmung besteht jedoch auch ein Unterschied. Wie die genannten Autoren hervorheben, gehen die beiden structurisomeren Kohlenstoffverbindungen im freien Zustande langsam in einander über und erzeugen leicht ein je nach der Temperatur und nach der Natur des Lösungsmittels wechselndes Gemisch. Derartiges ist bei den structurisomeren Kohlenstickstoffverbindungen nicht zu beobachten. Der echte Nitrokörper bleibt in freiem Zustande völlig intact; der Isonitrokörper isomerisiert sich in freiem Zustande mit sehr grosser Geschwindigkeit vollständig zu dem neutralen Nitrokörper.

Während also die Gruppierungen $\text{CH}_2\text{.CO}$ und CH:C.OH in freiem Zustande beiderseits bis zu einem gewissen Grade stabil sind, ist von den Gruppierungen $\text{CH}_2\text{.NO}_2$ und CHNO.OH in freiem Zustand ausschliesslich die erstere stabil. Diese Erscheinung steht, wie demnächst allgemeiner in den »Annalen der Chemie« ausgeführt werden wird, damit in Zusammenhang, dass mit dem Zurücktreten des Kohlenstoffs in dem isomeriebildenden Atomcomplex die Structurisomerie selbst zurücktritt, d. i. noch labiler wird.

422. Ernst Täuber und Franz Walder: Zur Kenntniss der γ -Amidonaphtholsulfosäure.

[Mittheilung aus dem technol. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. August.)

Als γ -Amidonaphtholsulfosäure bezeichnet man die durch Verschmelzen der 2-Amidonaphthalin-6.8-Disulfosäure mit Alkalien entstehende Amidooxynaphthalinmonosulfosäure¹⁾. Diese Säure besitzt ein erhebliches technisches Interesse, weniger deshalb, weil sie selbst diazotirbar ist und daher als active Azocomponente aufzutreten vermag, sondern namentlich aus dem Grunde, weil sie sich mit Diazo-verbindingen sowohl in schwach saurer, wie auch in alkalischer Lösung zu Azofarbstoffen combinirt, welche zum Theil werthvolle tinctorielle Eigenschaften besitzen.

Die γ -Amidonaphtholsulfosäure betrachtet man allgemein als 2-Amido-8-Oxynaphthalin-6-Monosulfosäure, eine Annahme, deren Richtigkeit durch die Bildungsweise der Säure allerdings in hohem Grade wahrscheinlich gemacht wird; denn im Allgemeinen werden in der Kalischmelze α -Sulfogruppen leichter durch Hydroxyle ersetzt als β -Sulfogruppen. Da aber auch diese Regel bereits Ausnahmen besitzt, so war der sichere Beweis für die bezeichnete Constitution noch zu erbringen und auch die Möglichkeit, dass die γ -Säure

¹⁾ Farbwerke Höchst D. R.-P. 53076 (erloschen).

2-Amido-6-Oxynaphthalin-8-Monosulfosäure sei, in Erwägung zu ziehen. Um nun diese Frage zur sicheren Entscheidung zu bringen, wurde die Amidogruppe der γ -Amidonaphtholsulfosäure durch die Hydrazin- gruppe und diese durch Wasserstoff ersetzt. Es musste hierbei, je nachdem die γ -Amidonaphtholsulfosäure 2-Amido-8-Oxy-6-Monosulfosäure oder 2-Amido-6-Oxy-8-Monosulfosäure ist, entweder 1-Oxynaphthalin-3-Monosulfosäure oder 2-Oxynaphthalin-4-Monosulfosäure gebildet werden. Der Versuch hat gezeigt, dass die entstehende Säure 1-Oxynaphthalin-3-Monosulfosäure ist; denn bei Behandlung derselben mit Natriumamalgam entstand reines α -Naphtol. Damit ist der sichere Beweis geliefert, dass die γ -Amidonaphtholsulfosäure tatsächlich, wie man bisher angenommen hat, 2-Amido-8-Oxynaphthalin-6-Monosulfosäure ist.

Bei dem Arbeiten mit der citronengelben Diazoverbindung der γ -Amidonaphtholsulfosäure machten wir die Beobachtung, dass die Diazosulfosäure durch Einwirkung von Alkalien sofort in einen intensiven, blauen Farbstoff übergeht. Die nähere Verfolgung dieser Beobachtung zeigte uns, dass die Farbstoffbildung ohne jede Stickstoffentwicklung stattfindet, dass also der Farbstoff noch die prozentische Zusammensetzung der Diazosulfosäure besitzt.

Die γ -Amidonaphtholsulfosäure bildet in reinem Zustande weisse Nadelchen, die in Wasser auch in der Wärme sehr schwer löslich sind. Die alkalischen Lösungen der Säure sind luftempfindlich. Die Salze der Alkalien und der alkalischen Erden sind leicht löslich. Das normale Bleisalz bildet schwer lösliche, seidenglänzende Nadelchen, die Krystallwasser enthalten. Ammoniakalische Silber- und Kupferlösungen werden durch die Säure reducirt. Durch salpetrige Säure wird die γ -Amidonaphtholsulfosäure in die schwer lösliche, citronengelbe Nadelchen bildende Diazosulfosäure übergeführt. Ueberschüssige salpetrige Säure wirkt nicht auf die Diazoverbindung ein; Nitrosirung findet also nicht statt. Durch Einwirkung von wässrigen Alkalien oder kohlensauren Alkalien geht die Diazosulfosäure augenblicklich in einen tiefblauen Farbstoff über. Bei dieser Reaction findet, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, keine Stickstoffentwicklung statt, selbst beim Erwärmen des Reactionsgemisches auf 100° tritt keine Gasentwicklung ein. Die glatte Bildungsweise des Farbstoffs in der Kälte führt zu der Annahme, dass demselben die gleiche prozentische Zusammensetzung zukommt, wie der verwendeten Diazosulfosäure, eine Annahme, die auch durch die Analyse bestätigt wird.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_6N_2SO_4)_n$.

Procente: N 11.2.

Gef. » » 11.02.

Der Farbstoff ist in Wasser sehr schwer, in ätzenden Alkalien leichter löslich. Durch conc. oder rauchende Schwefelsäure wird er in der Kälte nicht verändert, dagegen scheint er in der Wärme eine tiefgreifende Zersetzung zu erleiden, denn er löst sich nach dem Erwärmen mit conc. Schwefelsäure nicht mehr mit blauer, sondern mit röthlich-brauner Farbe.

Durch saure Zinnchlorürlösung lässt sich die γ -Diazonaphtholsulfosäure leicht in die entsprechende Hydrazinsulfosäure umwandeln. Zur Darstellung der letzteren aus γ -Amidonaphtholsulfosäure verfuhren wir wie folgt:

120 g technischer γ -Amidonaphtholsulfosäure wurden in 400 ccm Wasser und 75 g krystallisirter Soda unter Erwärmung gelöst. Zu der abgekühlten Lösung wurden dann unter Umrühren 300 ccm 20 procentiger Salzsäure zugesetzt, wodurch die Sulfosäure in dem für die Diazotirung geeigneten, fein vertheilten Zustande abgeschieden wurde. Nun wurde unter beständiger äusserer Eiskühlung und unter fortwährendem Rühren eine Lösung von 40 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser allmählich innerhalb einer Stunde zufliessen gelassen, wobei die weisse Amidooxysulfosäure in die in rohem Zustande ockergelbe Diazooxysulfosäure überging. Die letztere wurde abfiltrirt, ein wenig ausgewaschen und dann in feuchtem Zustande in eine mit Kältemischung gekühlte Lösung von 350 g krystallisirtem Zinnchlorür in 1 L 25 procentiger Salzsäure portionenweise unter Umrühren eingetragen. Hierauf wurde die Reactionsmischung langsam auf dem Wasserbade erwärmt und die gebildete, krystallinische Hydrazinsulfosäure nach dem Erkalten abgesaugt. Das Rohproduct wurde sodann in wässriger Soda unter Zusatz von Natriumsulfit gelöst, die Lösung durch Kochen mit Blutkohle entfärbt und angesäuert. Die Säure schied sich beim Abkühlen der Lösung in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2SO_4$.

Procente: C 47.25, H 3.94.

Gef. » » 47.45, » 4.30.

Die γ -Hydrazinnaphtholsulfosäure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem einigermaassen leicht löslich; sie ist weniger luft- als lichtempfindlich, namentlich im directen Sonnenlicht färbt sie sich sehr bald roth. Mit Diazoverbindungen kuppelt sich die Säure in alkalischer und in essigsaurer Lösung zu Azofarbstoffen.

Fehling'sche Lösung wird, ebenso wie saure Kupferoxydlösungen, von der Säure sofort reducirt. Die Hydrazinoxysulfosäure geht dabei unter Stickstoffentwicklung in die 1-Oxynaphthalin-3-Monosulfosäure über. Zur Darstellung dieser Säure wurde die Hydrazinsulfosäure in Wasser suspendirt und unter Erwärmung auf dem Wasserbade und

häufigem Umschütteln portionenweise eine Auflösung von etwas mehr als der berechneten Menge Kupfervitriol zugesetzt. Nachdem die Stickstoffentwicklung beendet war, wurde vom ausgeschiedenen Kupferoxydul abfiltrirt, das in Lösung befindliche Kupfer mit Schwefelwasserstoff und die Hauptmenge der Schwefelsäure mit Barytwasser ausgefällt.

Es wurde auf diese Weise eine Lösung von freier Naphtolsulfosäure, die noch eine kleine Menge Schwefelsäure enthielt, gewonnen. Dieselbe wurde stark concentrirt, mit Soda neutralisiert und zur Abspaltung der Sulfogruppe in der von Friedländer und Lucht¹⁾ angegebenen Weise mit Natriumamalgam behandelt. Die Abspaltung der Sulfogruppe vollzog sich, wie zu erwarten war, äusserst schwer, aber es gelang doch, α -Naphtol in Substanz zu isoliren und es durch Destillation im Vacuum in absolut reiner Form zu gewinnen, womit der Constitutionsbeweis für die γ -Amidonaphtolsulfosäure mit aller Sicherheit erbracht ist.

423 Ernst Täuber: Ueber das Di-*o*-Diamidodiphenyl.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. August.)

In einer früheren Mittheilung²⁾ über das Di-*o*-Diamidodiphenyl wurde erwähnt, dass die aus dieser Base dargestellte Tetrazoverbindung durch Zinnochlorürlösung zum Theil in Carbazol, zum Theil in Diphenylen-*o*-Dihydrizin umgewandelt werde. Es erschien nun möglich, dass das hier erhaltene Carbazol secundär aus dem Hydrizin entstanden war, und dass man deshalb durch ein näheres Studium dieses Hydrizins einen Aufschluss über die in der citirten Mittheilung beschriebene Carbazolsynthese gewinnen könnte.

Ich habe deshalb das Diphenylen-*o*-Dihydrizin in grösserer Menge dargestellt und es nach verschiedenen Richtungen hin untersucht. Eine Umwandlung des Hydrizins in Carbazol ist indessen nicht gelungen, so dass der ursprüngliche Zweck der Untersuchung nicht erreicht wurde. Dagegen zeigte sich, dass das Hydrizin grosse Neigung besitzt, in Diphenylenazon überzugehen. Die Umwandlung vollzieht sich leicht und glatt beim Erhitzen des Hydrizins mit wässriger

¹⁾ Diese Berichte 26, 3031.

²⁾ Diese Berichte 26, 1703 ff.