

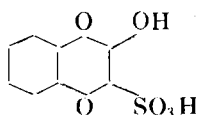
würde es von Interesse sein, zu prüfen, ob nicht das γ -Picolin befähigt ist, sich mit drei Molekülen Formaldehyd zu condensiren. Ferner soll versucht werden, gemischte Condensationsproducte darzustellen, in welchen ein Wasserstoffatom der Methylgruppe des Chinaldins oder Lepidins durch Methylol, ein zweites durch ein anderes Radical ersetzt ist.

Hr. Carl Bernhart hat mich bei den vorstehend beschriebenen Versuchen wiederum in energischster und dankenswerthester Weise unterstützt.

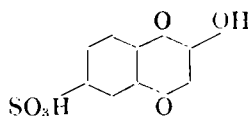
30. Franz Gaess: Ueber Darstellung und Eigenschaften einer Oxynaphtochinonsulfosäure aus Naphtolgelb S und die dabei entstehenden Zwischenproducte.

(Eingegangen am 23. Januar.)

Bis vor Kurzem war die von Graebe dargestellte die einzige bekannte Oxynaphtochinonsulfosäure¹⁾; man nimmt für sie die Constitution



an²⁾. Einer Ende 1897 von der Actiengesellschaft für Anilin-Fabrication durch Sulfuriren von β -Oxy- α -naphtochinon dargestellten β -Oxy- α -naphtochinonsulfosäure wird dieselbe Constitutionsformel zuerkannt³⁾. Die Darstellung einer anderen β -Oxy- α -naphtochinonsulfosäure, welcher die Constitution



zugeschrieben wird, bildet den Gegenstand einer Patentanmeldung derselben Firma⁴⁾.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung einer neuen Oxynaphtochinonsulfosäure diente mir das leicht zugängliche Naphtolgelb S, dessen Uebertführbarkeit in Diaminonaphtol- bzw. Aminonaphtochinonimid-Sulfosäure schon von Lanterbach⁵⁾ gezeigt wurde.

¹⁾ Beilstein. Handb., 3. Aufl., Bd. 3. S. 388.

²⁾ Reverdin und Fulda, Naphtalinderivate, I. Theil, Taf. 30.

³⁾ D. R.-P. No. 99759, Chem. Industrie 21, 533.

⁴⁾ Patentanmeldung A No. 5483/12.

⁵⁾ Diese Berichte 14, 2029.

Die Aminonaphtochinonimidsulfosäure lässt sich, wie ich fand, ohne besondere Schwierigkeiten in Oxynaphtochinonsulfosäure umwandeln.

Da dem Naphtolgelb S die Formel einer 2.4-Dinitronaphtol-(1)-7-sulfosäure zukommt, so ist die Constitution der Diaminonaphtolsulfosäure von vornherein bestimmt, dagegen bedarf die Feststellung derjenigen der daraus zu gewinnenden Aminonaphtochinonimid-, Aminonaphtochinon- und Oxynaphtochinon-Sulfosäure einer besonderen Untersuchung.

β_1 - α_2 -Diamino- α_1 -naphtol- β_4 -sulfosäure.

Lauterbach beschränkt sich bezüglich der Darstellung und Eigenschaften der Säure auf die Angabe, dass er sie durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in Form eines Doppelsalzes der Zusammensetzung $[C_{10}H_7(NH_2)_2(OH)SO_3]_2Sn + 2HCl + 4SnCl_2$ erhalten habe, aus welchem durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff eine sich beim Eindampfen zersetzende Lösung entstehe.

Ich habe nun gefunden, dass es leicht gelingt, die Säure in zinnfreiem Zustande zu erhalten, wenn man die Reduction mit wenig mehr, als der theoretischen Menge Zinn und einem erheblichen Ueberschuss an starker Salzsäure unter Einhaltung eines lebhaften Reactionsverlaufes vornimmt.

Viel leichter gelingt die Reduction mittels Natriumhyposulfit. Man versetzt eine concentrirte wässrige Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium mit der zur Ueberführung in Natriumhyposulfit nöthigen Menge Zinkstaub und setzt dann das trockne Naphtolgelb S rasch nach und nach zu, wobei die Reduction unter heftigem Kochen sofort vor sich geht; wird Naphtolgelb S nicht mehr entfärbt, so ist das Natriumhyposulfit aufgebraucht, man filtrirt dann mittels Saugtrichter sofort in Salzsäure und wäscht den Rückstand mit etwas heissem Wasser aus. Das salzsaure Salz der Diaminonaphtolsulfosäure scheidet sich in nahezu farblosen Nadeln in sehr guter Ausbeute ab.

Zur Reinigung krystallisirt man aus mit Salzsäure versetztem Wasser um, wobei man je nach der Concentration die salzsaure Diaminonaphtolsulfosäure in grösseren oder kleineren, lang gestreckten, rhombischen Täfelchen erhält, welche man absaugt, im Vacuum über kautischem Kali trocknet und von überschüssiger Salzsäure befreit.

0.2302 g Subst.: 20.8 ccm N (22.5°, 746 mm).

0.2336 g Subst.: 0.1850 g $BaSO_4 = 0.0254$ g S.

0.2818 g Subst.: 0.1338 g $AgCl = 0.0332$ g Cl.

$C_{10}H_{11}N_2SO_4Cl$. Ber. N 9.65, S 11.03, Cl 12.24.

Gef. » 10.03, » 10.87, » 11.75.

Beim Trocknen in der Hitze verliert der Körper Chlorwasserstoff. Das salzsaure Salz färbt sich an der Luft rasch schwach röthlich; in Wasser löst es sich ziemlich leicht und wird durch Salzsäure, in der es schwer löslich ist, nahezu vollständig ausgefällt; in Alkohol ist es unlöslich. Auf Zusatz von Natriumhydrat, Ammoniak, Aetzbaryt oder beim Erwärmen mit essigsäurem Natrium findet Lösung statt; die Lösungen sind anfangs schmutzig grüngelb gefärbt, röthen sich aber sehr rasch, eine Eigenschaft, welche auch die Lösung des salzsauren Salzes, wenn auch in geringerem Maasse, zeigt.

Reibt man die salzsaure Diaminonaphtolsulfosäure mit einem geringen Ueberschuss an entwässertem essigsäurem Natrium zusammen, übergiesst mit Essigsäureanhydrid und unterstützt die eingetretene Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade, so erhält man das Natriumsalz der Triacetyldiaminonaphtolsulfosäure; da diese in Alkohol unlöslich ist, so kocht man die Reaktionsmasse zur Entfernung von Verunreinigungen am besten mit Alkohol aus. Durch Auflösen des Rückstandes in Wasser und Zusatz von Chlorbaryum erhält man das in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht lösliche Baryumsalz der Acetylverbindung, das in langen, weissen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt, welche sich beim Trocknen zu einer asbestartigen Masse zusammenlagern.

0.2042 g Sbst.: 0.3200 g CO_2 , 0.0858 g H_2O .

0.2082 g Sbst.: 12 ccm N (26°, 740 mm).

0.2348 g Sbst.: 0.0590 g $\text{BaSO}_4 = 0.0347$ g Ba.

$(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_7\text{S})_2\text{Ba}$. Ber. C 42.90, H 3.34, N 6.22, Ba 15.34.

Gef. » 42.69, » 4.66, » 6.25, » 14.77.

1.0038 g Sbst.: 0.1260 g H_2O .

$(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_7\text{S})_2\text{Ba} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. 12.13. Gef. 12.55.

Das Baryumsalz der Acetylverbindung ist hygroskopisch und äusserst schwer verbrennlich. Uebergiesst man das Salz mit Natronlauge, so findet Hellgelbfärbung und Lösung, beim Erwärmen Ammoniakentwicklung und Dunkelgelbfärbung statt, auch beim Erwärmen mit Ammoniak tritt Dunkelgelbfärbung ein. Bei Zusatz von Eisenchloridlösung findet zunächst Bräunung der Lösung und dann plötzlich Entfärbung unter Abscheidung hellgelber Kryställchen statt.

Amino-naphtochinonimid-sulfosäure.

Von Lauterbach durch Oxydation der salzsauren Lösung der Diaminonaphtolsulfosäure mit Eisenchlorid erhalten¹⁾. Die Säure entsteht auch, wenn man in eine kalt bereitete, ammoniakalische Lösung unter Vermeidung von Erwärmung Luft einbläst, wobei sie sich als rothes Krystallpulver abscheidet, oder bei Zugabe von salpetrigsaurem

¹⁾ Diese Berichte 14, 2030.

Natrium zur salzsauren Lösung der Diaminonaphtolsulfosäure, wobei sie in glänzend ziegelrothen Blättchen ausfällt. Zur Reinigung kann man, wie Lanterbach angiebt, aus heissem Wasser umkrystallisiren oder in wässrigem Ammoniak lösen und mit Salzsäure wieder ausfällen.

Analyse der durch Einblasen von Luft erhaltenen Säure.

0.1912 g Sbst.: 19.2 ccm N (21°, 739 mm).

0.1894 g Sbst.: 0.1700 g $\text{BaSO}_4 = 0.0233$ g S.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Ber. N 11.11, S 12.7.

Gef. » 11.12, » 12.32.

Analyse des mittels salpetriger Säure erhaltenen Körpers.

0.1958 g Sbst.: 19 ccm N (22°, 743 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Ber. N 11.11. Gef. N 10.73.

Ueber die Eigenschaften der Aminonaphtochinonimidsulfosäure macht Lanterbach nur wenige Angaben, welche ich übrigens durchweg bestätigen kann; hervorgehoben sei der gänzliche Mangel basischer Eigenschaften, welcher beim Behandeln der Säure mit Salzsäure und Schwefelsäure beobachtet wurde. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure mit gelbrother Farbe und fällt auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus.

Mit Salzsäure bildet sie kein Salz. Durch überschüssiges Ammoniak entsteht eine gelbrothe Lösung, aus der sich beim Stehen kleine, undeutliche, rothe Kryställchen des Ammoniumsalzes abscheiden, die sich in heissem Wasser leicht lösen. Auf Zusatz von Chlorbaryum zur heissen Lösung des Ammoniumsalzes fällt das Baryumsalz in rothen, mikroskopischen Blättchen aus, die kein Krystallwasser enthalten und in Wasser sehr schwer löslich sind.

0.4840 g Sbst.: 0.1690 g $\text{BaSO}_4 = 0.0994$ g Ba.

$(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{SO}_4)_2\text{Ba}$. Ber. Ba 21.44. Gef. Ba 21.15.

Reibt man die Aminonaphtochinonimidsulfosäure mit etwa dem doppelten Gewicht 30-procentiger Natronlauge zusammen, so entsteht, unter Auftreten von etwas Ammoniak, eine gelbe Lösung, die gleich darauf zu einem dicken Brei goldglänzender, gelber Blättchen erstarrt, aus welchen durch Zusatz von verdünnter Salzsäure Aminonaphtochinonimidsulfosäure wieder abgeschieden werden konnte.

Bei längerem Stehen der Krystalle in Natronlauge lösen sie sich unter starker Ammoniakentwicklung auf.

Kocht man die Aminonaphtochinonimidsulfosäure mit dem 15-fachen Gewicht Wasser, so findet unter Braunfärbung nach etwa 7 Stunden völlige Lösung statt. Auf Zusatz von Chlorbaryum entsteht nach einiger Zeit ein aus kleinen, dunkel gefärbten Kryställchen, die unter dem Mikroskop gesehen, als sternförmige Nadelchen erscheinen, bestehender Niederschlag.

0.1910 g Sbst.: 7.2 ccm N (22°, 743 mm).

0.4498 g Sbst.: 0.1598 g BaSO₄ = 0.09396 g Ba.

(C₁₀H₆NSO₅)₂ Ba. Ber. N 4.36, Ba 21.37.

Gef. » 4.17, » 20.89.

Der Körper wurde noch nicht näher untersucht, kann aber nach seiner Zusammensetzung nur oxynaphtochinonimid- oder aminonaphtochinon-sulfosaures Baryum sein.

Kocht man die Aminonaphtochinonimidsulfosäure mit verdünnter Salzsäure, so tritt zunächst Lösung ein, und nach etwa dreistündigem Kochen bringt Wasser keine Fällung mehr hervor. Man dampft hierauf zur Entfernung des Chlorwasserstoffs ab, löst wieder auf und erhält dann beim Stehen gelbe, glänzende Blättchen, die sich unter dem Mikroskop als sechseitige und rhombische Tafelchen darstellen und stickstofffrei sind.

Durch Zusatz von Chlorbaryum entsteht ein in Nadelchen krystallisirendes, saures Barytsalz.

0.2120 g Sbst.: 0.2830 g CO₂, 0.0378 g H₂O.

0.1872 g Sbst.: 0.0662 g BaSO₄ = 0.0389 g Ba.

(C₁₀H₅SO₆)₂ Ba. Ber. C 37.3, H 1.55, Ba 21.36.

Gef. » 36.4, » 1.98, » 20.79.

Analyse des neutralen Barytsalzes (s. u.).

0.2658 g Sbst.: 0.1554 g BaSO₄ = 0.0914 g Ba.

C₁₀H₄SO₆ Ba. Ber. 35.24. Gef. 34.39.

Der durch Kochen mit verdünnter Salzsäure entstehende Körper ist nach Analyse und Verhalten eine Oxynaphtochinonsulfosäure.

Merkwürdig ist das Verhalten der Aminonaphtochinonimidsulfosäure beim Kochen mit wässrigem Ammoniak. Schon nach kurzer Zeit ist die Säure grösstentheils verschwunden. Versetzt man nach etwa dreistündigem Kochen mit Salzsäure, so scheidet sich in beträchtlicher Menge ein dunkler, schwach metallglänzender Niederschlag kleiner Kryställchen ab, der sich in Wasser mit brauner Farbe leicht löst und von Eisenchlorid zu einem violett färbenden Säurefarbstoff oxydirt wird. Wie es scheint, entsteht der gleiche Farbstoff beim Durchleiten von Luft durch die heisse, ammoniakalische Lösung der Aminonaphtochinonimidsulfosäure; die Lösung färbt sich hierbei grün und wird, wenn nicht mehr genug Ammoniak vorhanden ist, rothviolett. Beim Stehen scheidet sich ein Theil des entstandenen Farbstoffes ab; durch Zusatz von Salzsäure wird die Abscheidung vollständiger. In wie weit der Farbstoff mit dem von Lauterbach beobachteten¹⁾ verwandt ist, müsste nähere Untersuchung zeigen.

¹⁾ Diese Berichte 14, 2030.

Acetamino-naphtochinon-sulfosäure.

Löst man triacetyldiaminonaphtolsulfosaures Baryum in Wasser und setzt zur zimmerwarmen, mit Essigsäure angesäuerten Lösung eine wässrige Lösung von Eisenchlorid, so färbt sich die Lösung dunkel, hellt sich aber auf weiteren Zusatz von Eisenchlorid unter Abscheidung gelber Nadeln wieder auf.

Durch Umkrystallisiren dieser Nadeln aus heissem Wasser, in welchem sie sehr schwer löslich sind, Absaugen und Trocknen an der Luft erhält man glänzende, goldgelbe Nadelchen des Baryumsalzes der Acetaminonaphtochinonsulfosäure, welche $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser enthalten.

0.2106 g Sbst.: 0.3078 g CO_2 , 0.0514 g H_2O .

0.1904 g Sbst.: 6.7 ccm N (10° , 747 mm).

0.2774 g Sbst.: 0.0885 g BaSO_4 .

$(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NSO}_6)_2\text{Ba}$. Ber. C 39.71, H 2.2, N 3.87, Ba 18.89.

Gef. » 39.87, » 2.7, » 4.13, » 18.74.

1.6050 g Sbst.: 0.0386 g H_2O .

$(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NSO}_6)_2\text{Ba} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 2.36. Gef. H_2O 2.42.

Durch Umsetzung des Baryumsalzes mit der berechneten Menge schwefelsauren Natriums oder durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie Eisenchlorid oder salpetrige Säure, auf das Natriumsalz der Triacetyldiaminonaphtolsulfosäure erhält man das Natriumsalz der Acetaminonaphtochinonsulfosäure. Es krystallisirt in langen, gelbrothen Nadeln, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem mässig löslich sind; sie enthalten 3 Moleküle Krystallwasser, das sie erst bei ca. 160° vollständig abgeben; das entwässerte Natriumsalz zieht begierig Wasser an.

0.2364 g Sbst.: 9.0 ccm N (15° , 754 mm).

0.2170 g Sbst.: 0.1556 g BaSO_4 .

0.2938 g Sbst.: 0.0636 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NSO}_6\text{Na}$. Ber. N 4.41, S 10.09, Na 7.25.

Gef. » 4.42, » 9.85, » 7.01.

5.699 g Sbst.: 0.7659 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NSO}_6\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 13.15. Gef. H_2O 13.44.

Weder beim Baryum-, noch beim Natrium-Salz konnten Isomere beobachtet werden; die Krystalle hatten bis zu den letzten Krystallisationen ein einheitliches Aussehen und auch unter dem Mikroskop waren nur gleiche Krystalle zu bemerken.

Wird die wässrige Lösung des acetaminonaphtochinonsulfosauren Natriums mit 1 Molekül Soda oder mit etwas verdünnter Schwefelsäure kurze Zeit gekocht, so findet nicht allein Abspaltung der Acetylgruppe, sondern sofort Umwandlung in Oxynaphtochinonsulfosäure statt.

Kocht man das Natriumsalz der Acetaminonaphtochinonsulfosäure mit einer essigsauren, wässrigen Anilinlösung, so findet die Abscheidung schwach gelb gefärbter Nadelchen des Anilinsalzes der Acetaminonaphtochinonsulfosäure statt, welche 3 Molekül Krystallwasser enthalten; derselbe Körper wird durch Zusatz von salzsaurem Anilin zum genannten Salz erhalten.

0.1988 g Sbst.: 13.8 ccm N (19° , 741 mm).

0.1884 g Sbst.: 0.3308 g CO_2 , 0.0730 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{SO}_6\text{N}_2$. Ber. C 55.67, H 4.12, N 7.21.

Gef. » 56.57, » 4.3, » 7.77.

0.6187 g Sbst.: 0.0845 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{SO}_6\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. 13.50. Gef. 13.65.

Beim Vermischen einer mit Essigsäure schwach angesäuerten Auflösung des acetaminonaphtochinonsulfosauren Natriums mit einer ebenfalls mit Essigsäure schwach angesäuerten Auflösung von *o*-Phenylendiamin und Erwärmen auf dem Wasserbade findet zunächst Rothfärbung und nach längerem Stehen die Abscheidung langer, rothbrauner Nadeln eines Salzes der Aminonaphtochinonsulfosäure mit *o*-Phenylendiamin statt. Die Krystalle enthalten ein Molekül Krystallwasser und lassen sich aus heissem Wasser leicht umkrystallisiren.

0.2070 g Sbst.: 0.4020 g CO_2 , 0.0910 g H_2O .

0.1884 g Sbst.: 20.4 ccm N (13° , 739 mm).

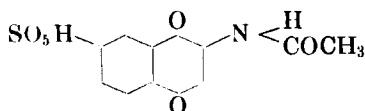
$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{SO}_5$. Ber. C 53.18, H 4.15, N 11.63.

Gef. » 52.92, » 4.88, » 12.43.

0.6700 g Sbst.: 0.0336 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 4.75. Gef. H_2O 5.01.

Da keine Eurhodinbildung eintrat, muss die Acetaminogruppe in β -Stellung angenommen werden und der Acetaminonaphtochinonsulfosäure die Constitution



zukommen.

Oxynaphtochinonsulfosäure.

Beim Kochen der Aminonaphtochinonimidsulfosäure mit überschüssiger Aetzbariumlösung findet Auflösung und unter Ammoniakentwicklung allmählich die Abscheidung eines schwer löslichen Baryumsalzes statt. Wenn kein Ammoniak mehr entweicht, filtrirt man ab und versetzt so lange mit Schwefelsäure, als noch Baryumsulfat ausfällt, worauf abfiltrirt und Kochsalz zugegeben wird, wodurch sich das saure Natriumsalz der entstandenen Oxynaphtochinonsulfosäure in schwach braun gefärbten Blättchen abscheidet. Durch Um-

krystallisiren erhält man hellgelbe, ungleich sechseckige Tafeln, die beim Verwittern schwefelgelb werden.

0.2620 g Sbst.: 0.4122 g CO_2 , 0.0536 g H_2O .

0.2565 g Sbst.: 0.2110 g BaSO_4 , 0.029 g S.

0.3620 g Sbst.: 0.0902 g Na_2SO_4 , 0.0292 g Na.

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{SO}_6\text{Na}$. Ber. C 43.40, H 1.81, S 11.59, Na 8.33.

Gef. » 42.90, » 2.27, » 11.30, » 8.07.

1.9665 g Sbst.: 0.3210 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{SO}_6\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$ Ber. H_2O 16.32. Gef. H_2O 16.36.

Setzt man zur Lösung des sauren Natriumsalzes ein Molekül Natriumhydrat, so färbt sich die helle Lösung dunkelorange und erstarrt auf Zusatz von Kochsalz zu einem dicken Brei braunrother Kryställchen; wird dieser abgesogen und mit heissem Wasser gelöst, so krystallisirt das neutrale Natriumsalz in rothen Kryställchen aus, welche lufttrocken braunroth sind und beim Trocknen in der Hitze schmutzig dunkelbraunroth werden.

0.3105 g Sbst.: 0.1510 g Na_2SO_4 , 0.0489 g Na.

$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{SO}_6\text{Na}_2$. Ber. Na 15.43. Gef. Na 15.74.

Durch Umsetzung des sauren Natriumsalzes mit Chlorbaryum erhält man das in gelben Nadelchen krystallisirende saure Baryumsalz.

0.4940 g Sbst.: 0.1770 g BaSO_4 , 0.104 g Ba.

$(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{SO}_6)_2\text{Ba}$. Ber. Ba 21.30. Gef. Ba 21.05.

1.4170 g Sbst.: 0.1420 g H_2O .

$(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{SO}_6)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ Ber. H_2O 10.07. Gef. H_2O 10.02.

Das saure Baryumsalz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich. Setzt man die berechnete Menge Chlorbaryumlösung allmählich zu einer stark verdünnten, heissen, wässrigen Lösung des neutralen Natriumsalzes, so scheiden sich lange, gelbrothe Nadeln des neutralen Baryumsalzes ab.

0.5430 g Sbst.: 0.3282 g BaSO_4 , 0.1929 g Ba.

$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{SO}_6\text{Ba}$. Ber. Ba 35.22. Gef. Ba 35.53.

1.9896 g Sbst.: 0.284 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{SO}_6\text{Ba} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ Ber. H_2O 13.94. Gef. H_2O 14.27.

Das neutrale Baryumsalz ist in Wasser schwer löslich, auf Zusatz von Salzsäure wird die gelbrothe Lösung des neutralen Salzes sofort gelb.

Kocht man das saure Natriumsalz der Oxynaphtochinonsulfosäure in wässriger, alkoholischer oder wässrig-essigsaurer Lösung mit zwei oder vier Theilen Anilin, so erhält man immer denselben Körper. Zwar besitzen die nach den verschiedenen Methoden entstehenden Einwirkungsproducte gewisse Verschiedenheiten in Bezug auf Farbe und Löslichkeit, die Analysen zeigten aber die Gleichheit der em-

pirischen Zusammensetzung und im chemischen Verhalten ist keine Verschiedenheit zu beobachten. Als bestes Verfahren bewährte sich das Kochen von einem Theil sauren Natriumsalzes mit 1.5 Theilen Anilin in verdünnter Essigsäure, wobei sich schon nach kurzer Zeit das Reactionsproduct abscheidet. Zur Reinigung kann man aus Wasser umkrystallisiren, dem man zweckmässig etwas Ammoniak zusetzt, wodurch die Löslichkeit sehr erhöht wird. Aus der ammoniakalischen, roth gefärbten Lösung, scheiden sich prächtig goldglänzende, feurig-rothe Krystalle ab, welche sich unter dem Mikroskop als sechsseitige Blättchen darstellen. Die durch Kochen des oxynaphtochinonsulfosauren Natriums mit vier Theilen Anilin gewonnenen Krystalle sind viel grösser, als die nach dem anderen Verfahren erhaltenen.

Eine Reihe von Stickstoffbestimmungen, welche mit den Präparaten der verschiedenen Darstellungsweisen vorgenommen wurden, zeigte den gleichen Stickstoffgehalt derselben:

6.91, 6.72, 6.40, 6.75, 6.48, 6.63 pCt. N.

Die Präparate erwiesen sich als frei von Natrium; das Natrium des oxynaphtochinonsulfosauren Salzes war also bei der Einwirkung des Anilins abgespalten worden. Durch Zusatz von Chlorbaryum zum Einwirkungsproduct des Anilins fällt aus der wässrigen Lösung ein feurig-roth gefärbtes Baryumsalz aus, während die nahezu farblose Mutterlauge Anilin enthält, das durch Diazotirung nachgewiesen wurde.

0.1956 g Stbst.: 7.7 ccm N (20°, 747 mm).

0.2524 g Stbst.: 0.0733 g BaSO₄ = 0.0431 g Ba.

(C₁₆H₁₀NSO₅)₂Ba. Ber. N 3.53, Ba 17.27.

Gef. » 4.42, » 17.07.

Der Körper ist sonach das Baryumsalz einer Anilinonaphtochinonsulfosäure, während das Einwirkungsproduct des Anilins als das Anilinsalz dieser Säure anzusprechen ist.

0.1940 g Stbst.: 0.4562 g CO₂, 0.0862 g H₂O.

0.1958 g Stbst.: 12.2 ccm N (21°, 742 mm).

C₂₂H₁₈N₂SO₅. Ber. C 62.56, H 4.26, N 6.63.

Gef. » 63.28, » 4.61, » 6.42.

Lässt man eine wässrige Lösung des anilinonaphtochinonsulfosauren Anilins in starke Salzsäure einlaufen, so scheidet sich das Salz unverändert ab.

0.1687 g Stbst.: 10.7 ccm N (25°, 743 mm).

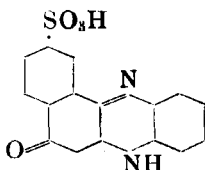
C₂₂H₁₈N₂SO₅. Ber. N 6.63. Gef. N 6.97.

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder beim Erwärmen mit kaustischen Alkalien verschwindet die rothe Farbe der Lösung rasch und macht einer rothgelben Platz, während in letzterem Falle

starker Anilingeruch auftritt; auch bei längerem Kochen mit wässrigem Ammoniak tritt Spaltung ein.

Schüttelt man die Lösung des sauren oxynaphtochinonsulfosauren Natriums mit Phenylhydrazin in wässrig essigsaurer Lösung, so färbt sich die Lösung intensiv orange und Kochsalz scheidet aus derselben einen gelben Niederschlag ab, der Wolle im schwefelsauren Bade schön gelb orange färbt. Der Körper, dessen Untersuchung noch nicht beendigt ist, dürfte als ein Hydrazon anzusehen sein.

Bringt man eine wässrige Lösung von 1 Mol. Gew. oxynaphtochinonsulfosaurem Natrium mit einer eben solchen Lösung von 1 Mol.-Gew. *o*-Phenylendiamin bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so färbt sich die Lösung intensiv gelbroth und verdickt sich nach einigem Stehen zu einer Gallerte, die allmählich in rothe Kryställchen zerfällt. Setzt man Essigsäure zu, so erhält man einen eigelb gefärbten Krystallbrei. In Wasser ist die Verbindung selbst beim Sieden kaum löslich; auf Zusatz von Alkalien entsteht eine blutrothe Lösung, aus der Kochsalz ein gelbes Natriumsalz ausscheidet, das sich in Wasser leicht mit rother Farbe löst. Ein Ueberschuss an starker Natronlauge fällt das Natriumsalz in rothen Kryställchen, die beim Erwärmen leicht wieder in Lösung gehen; beim Erkalten scheiden sich dann rothe Nadelchen ab, welche ziemlich rasch gelb werden. Setzt man zur Lösung des Natriumsalzes Essigsäure, so entsteht eine Fällung blauröther Nadelchen, welche beim Stehen ihre Farbe ebenfalls in Gelb verwandeln. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit carmoisinrother Farbe, die bei Zusatz von Wasser in ein intensives Gelb umschlägt, worauf sich der zuvor gelöste Körper in gelben Flocken wieder ausscheidet. Wird die Verbindung mit concentrirter Salzsäure einige Stunden auf 200° erhitzt, so findet sich nach dem Erkalten im Rohr ein Brei von messingglänzenden, röthlich gefärbten, flachen Nadelchen der unveränderten Substanz. Der Körper ist nach seinem ganzen Verhalten als Eurhodolsulfosäure anzusehen, seiner Entstehung gemäss kommt ihm die Constitution



zu.

Mischt man die wässrigen Lösungen gleicher Moleküle salzsauren Phenyl-*o*-phenylendiamins und oxynaphtochinonsulfosauren Natriums bei Zimmertemperatur, so entsteht eine braunrothe Lösung, aus der sich beim Stehen ein krystallinischer, hell braungelber Niederschlag abscheidet, der nach und nach eine braunrothe Farbe annimmt. Nach

mehrtägigem Stehen wurde der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser ausgekocht und der Rückstand mit Soda gelöst. Aus der Lösung scheidet sich allmählich ein krystallinischer Niederschlag eines in heissem Wasser leicht löslichen Natriumsalzes ab; auf Zusatz von Salzsäure zur wässrigen Lösung desselben fällt eine in Wasser schwer lösliche, braunroth gefärbte Säure in kleinen Kryställchen aus, welche in heissem Wasser etwas löslich sind. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine im auffallenden Licht braungrün, ein durchfallendes Licht blauröthlich erscheinende Lösung, welche beim Verdünnen erst grün wird, worauf sich bei weiterem Wasserzusatz ein gelbbrauner Niederschlag abscheidet. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf ca. 220° spaltet sich der Körper, und es entsteht ein in Alkohol mit rosenrother Farbe löslicher, prachtvoll gelbroth fluorescirender Farbstoff, dessen alkoholische Lösung sich mit Salzsäure gelb färbt.

Der Körper ist hiernach als 1.2.4.7-Rosindonsulfosäure anzusehen¹⁾.

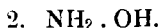
Freiburg i/B., den 21. Januar 1899.

31. S. Tanatar: Zur Kenntniss des Hydroxylamins.

(Eingegangen am 23. Januar.)

Ueber die Constitution des Hydroxylamins sind die Chemiker noch nicht einer Meinung. Folgende Beobachtungen mögen Einiges zur Beurtheilung dieser Frage beitragen.

1. In einigen Fällen wirkt Hydroxylamin, eins der stärksten Reductionsmittel, oxydirend. Die meisten beobachteten Fälle²⁾ sind aber nicht einfach und lassen auch andere Deutung zu. F. Haber hat gefunden³⁾, dass Hydroxylamin in alkalischer Lösung Eisenoxydulhydrat in's Oxydhydrat überführt. Diese oxydirende Wirkung kommt aber nur dem freien Hydroxylamin in alkalischer Lösung zu, während Hydroxylaminsalze in saurer Lösung umgekehrt Eisenoxysalze zu Oxydulsalzen reduciren. Daher nimmt Hr. Haber an, dass Hydroxylamin in alkalischer Lösung tautomer ist im Sinne folgender Formeln:



¹⁾ Friedländer, Theerfabrication, III, 346 und 348. Ann. d. Chem. 256, 249.

²⁾ Biltz, diese Berichte 29, 2080; E. v. Meyer, Journ. für prakt. Chem. 17, 497; Walder, diese Berichte 19; S. Tanatar, Fumarsaures Hydroxylamin, diese Berichte 29.

³⁾ Diese Berichte 29, 2444.